

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 078**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2005 E 05854987 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 1838459**

54 Título: **Proceso para la producción de revestimientos de múltiples capas sin capa de imprimación**

30 Prioridad:

22.12.2004 US 19558

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2015

73 Titular/es:

**COATINGS FOREIGN IP CO. LLC (100.0%)
The Corporation Trust Company, Corporation
Trust Center, 1209 Orange Street
Wilmington, DE 19801, US**

72 Inventor/es:

**CHILLA, MARC;
AVGENAKI, GIANNOULA y
PASCHMANN, VOLKER**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 537 078 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

Proceso para la producción de revestimientos de múltiples capas sin capa de imprimación.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un proceso para la producción de revestimientos de múltiples capas sin capa de imprimación (que no comprende ninguna capa de carga).

10 **Descripción de la técnica anterior**

Los revestimientos de automóviles consisten, por regla general, en una imprimación de revestimiento por electrodeposición y cocido por separado (EDC), una capa de imprimación y cocida por separado (capa de carga) aplicada a la misma y un revestimiento superior aplicado a la misma que comprende una capa de revestimiento de base que imparte un color aplicado húmedo sobre húmedo y/o un efecto especial y una capa de revestimiento protectora transparente que imparte brillo. El espesor total de la capa de imprimación más la capa de revestimiento de base es generalmente de 30 a 60 μm .

Un proceso se conoce a partir del documento WO 97/47401 para la producción de revestimientos decorativos de múltiples capas, cuyo proceso permite la eliminación de la aplicación y la cocción separada de una capa de imprimación que, por supuesto, reduce el consumo de material de revestimiento y el espesor total de la capa. En este proceso, una estructura de revestimiento de múltiples capas que comprende un primer revestimiento de base modificado de base acuosa, un segundo revestimiento de base no modificado de base acuosa, y un revestimiento transparente se aplica mediante un proceso de húmedo sobre húmedo sobre húmedo que comprende el curado conjunto de estas tres capas de revestimiento que se aplican a una imprimación de EDC cocida. En la práctica, este proceso utiliza dos capas de revestimiento de base que permiten espesores de capa totales notablemente menores en aproximadamente 15 a 25 μm , que el espesor de una imprimación y un revestimiento de base convencional. El revestimiento de base modificado de base acuosa se produce en este proceso a partir de un revestimiento de base modificado de base acuosa, mezclándose con un componente de mezcla en forma de poliisocianato o una preparación de poliisocianato y está destinada a sustituir la función de una capa de imprimación convencional.

Una debilidad del proceso conocido a partir del documento WO 97/47401 es que no es fácilmente posible producir revestimientos de múltiples capas en determinados tonos de color ("tonos de color problemáticos"). La razón es que la luz UV (radiación UV), como componente de la luz del día natural, pasa a través de las capas de revestimiento aplicadas a la imprimación de EDC a la superficie de la imprimación de EDC en un grado notable en ausencia de una capa de imprimación y provoca la degradación de la imprimación de EDC.

Los tonos de color que son problemáticos con respecto a la producción de revestimientos de múltiples capas sin capa de imprimación son aquellos que, aunque (como tonos de color no problemáticos) proporcionan un revestimiento que parece opaco para un observador, permiten que una inadmisiblemente gran cantidad de luz UV penetre a través de la estructura de múltiples capas del revestimiento transparente, sin modificar el revestimiento de base de base acuosa y el revestimiento de base modificado de base acuosa a la superficie de la imprimación de EDC y causa daños a largo plazo a la capa de EDC. Estos tonos de color problemáticos se encuentran entre los tonos de color individuales (simples) y tonos de color de efecto especial. Los ejemplos pueden, en particular, encontrarse entre las capas de base transmitidas de base acuosa con tonos de color azul oscuro individuales basados en pigmentos de ftalocianina y entre revestimientos de base de base acuosa con tonos de color de efecto especial específico, por ejemplo, tonos de color azul metálico oscuro o tonos de color metálico brillantes, como, en particular, los tonos de color plateado y entre revestimientos de base de base acuosa con tonos de color de efecto especial específico que contienen proporciones elevadas de pigmentos de mica en el contenido del pigmento. En el caso de los tonos de color problemáticos, la luz UV puede penetrar a través de la estructura de revestimiento de múltiples capas, por ejemplo, en una medida que exceda el nivel de transmisión de UV especificado y alcance la capa de EDC. Las especificaciones de los fabricantes de automóviles indican, por ejemplo, que la transmisión de UV a través de la capa de revestimiento de base en el área de la piel exterior completa de la carrocería del vehículo debería ascender a menos del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y menos del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm. Las posibles consecuencias no deseadas a largo plazo de un nivel inadmisiblemente de penetración de luz UV en la capa de EDC son el entizado de la capa de EDC y la delaminación del revestimiento de múltiples capas a lo largo de la vida útil de los sustratos revestidos.

Alternativamente, el revestimiento de base de base acuosa modificado y/o no modificado se podría aplicar en un espesor de capa superior general suficiente para impedir en un grado adecuado el acceso de la luz UV a la imprimación de EDC. Sin embargo, esto sería un paso tecnológico hacia atrás en la dirección de alto espesor total de la película.

El uso de absorbentes de UV en los revestimientos transparentes o revestimientos de base se conoce, por ejemplo, a partir de los documentos US 5.574.166 y WO 94/18278, y es una solución al problema de la deslaminación. Sin embargo, los absorbentes de UV no se pueden utilizar a un grado muy grande en las capas de revestimiento de

base y/o la capa de revestimiento transparente, debido a la tendencia a la migración de los absorbentes de UV y debido a la degradación gradual de los absorbentes de UV, así como por razones de coste.

Otras soluciones, que se aproximan el problema de deslaminación desde el lado de EDC se conocen a partir de los documentos EP 0 576 943, US 6.368.719, US 2003/0054193 A1 y US 2003/0098238 A1. Estos documentos describen el uso de composiciones de revestimiento de EDC que son resistentes a la acción de la luz UV debido a aglutinantes especialmente seleccionados o debido a la adición de aditivos adecuados. Esto restringe inevitablemente la composición de EDC, de manera que pueden tener de hacerse concesiones en relación a otras propiedades tecnológicas, tales como, por ejemplo, la protección contra la corrosión.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, las ventajas del proceso según el documento WO 97/47401 (prescindiendo de la aplicación de la imprimación y proporcionando un bajo espesor total de la película) pueden ser retenidas, sin embargo, suprimiendo suficientemente el acceso de la luz UV, que es destructiva a largo plazo, a la imprimación de EDC si el revestimiento de base modificado de base acuosa se modifica con una preparación de poliisocianato pigmentada de una manera específica como un componente de mezcla en lugar del componente de mezcla conocido a partir del documento WO 97/47401 en forma de poliisocianato libre de pigmentos o una preparación de poliisocianato libre de pigmentos. La transmisión UV a través de la capa de revestimiento de base formada del revestimiento de base modificado de base acuosa y el revestimiento de base no modificado de base acuosa, se puede ajustar entonces a menos del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y a menos del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm, con lo que, por ejemplo, se pueden cumplir las correspondientes especificaciones de los fabricantes de automóviles.

La invención se dirige a un proceso para la producción de revestimientos de múltiples capas libres de capa de imprimación, que comprende las etapas sucesivas:

1) aplicar una capa de revestimiento de base de 10 a 35 µm de espesor a un sustrato provisto de una imprimación de EDC,

2) aplicar una capa de revestimiento transparente sobre la capa de revestimiento de base,

3) curar conjuntamente las capas de revestimiento de base y de revestimiento transparente,

en el que la capa de revestimiento de base se aplica en una primera capa y en una segunda capa; la primera capa comprende un revestimiento de base modificado de base acuosa producida por la mezcla de una capa de base de base acuosa modificada con un componente de mezcla pigmentado y la segunda capa comprende la capa de base de base acuosa modificada,

en el que la capa de base de base acuosa modificada es una composición de revestimiento acuosa que tiene un contenido de sólidos del 10 al 40% en peso y una relación en peso del contenido de pigmento y el contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,6:1,

en el que el componente de mezcla tiene un contenido de sólidos del 30 al 100% en peso, consistiendo dicho contenido de sólidos en un contenido de sólidos de resina más contenido de pigmento más cargas opcionales más aditivos no volátiles opcionales, siendo la relación en peso del contenido de pigmento y el contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,5:1, en particular 0,1:1 a 0,4:1,

en el que el contenido de sólidos de resina del componente de mezcla consiste en una medida del 100% en peso de poliisocianato(s) o del 85 al 99% en peso de poliisocianato(s) y del 1 al 15% en peso de resina(s) molida(s), en el que dichos porcentajes en peso suman hasta un 100% en peso,

en el que el contenido de pigmento del componente de mezcla comprende al menos un pigmento que reduce eficazmente la transmisión UV y en el que el contenido de pigmento se hace (compuesto) de una manera tal que la luz UV puede penetrar a través de la capa de revestimiento de base formada a partir de la capa de base de base acuosa modificada y capa de base de base acuosa no modificada solamente de acuerdo con una transmisión UV de menos del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y de menos del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm, y

en el que el componente de mezcla se mezcla en la capa de base de base acuosa modificada en una relación en peso de 0,2 a 1 partes de poliisocianato :1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base modificado de base acuosa.

Descripción detallada de las realizaciones

El término "contenido de pigmentos" significa la suma de todos los pigmentos contenidos en una composición de

revestimiento sin cargas (extensores). El término "pigmentos" se utiliza aquí como en la norma DIN 55944 y cubre, además de pigmentos de efectos especiales, pigmentos blancos, coloreados y negros inorgánicos y pigmentos coloreados y negros orgánicos. Al mismo tiempo, por lo tanto, la norma DIN 55944 distingue entre pigmentos y cargas.

5 La descripción y las reivindicaciones mencionan "pigmento que reduce eficazmente la transmisión UV". Obviamente, todos los pigmentos en última instancia reducen la transmisión UV, pero en distinta medida dependiendo del pigmento, de manera que uno puede distinguir entre dos grupos de pigmentos, los que exhiben una absorción de UV o reflexión de UV más fuerte y los que presentan una absorción de UV o reflexión de UV menor. En consecuencia, la
10 frase "pigmento que reduce eficazmente la transmisión UV" significa un pigmento, que es suficientemente adecuado para reducir la transmisión UV para los fines del proceso de acuerdo con la invención.

15 En el proceso de acuerdo a la invención, los sustratos convencionales provistos de una imprimación de EDC están recubiertos. En particular, los sustratos son carrocerías de automóviles o partes de la carrocería provistas de una imprimación de EDC, en particular, un revestimiento por electrodeposición catódica (CED). La producción de sustratos provistos de una imprimación de EDC es conocida por la persona experta en la técnica. No hay restricciones en cuanto a la selección de la imprimación de EDC; en particular, las imprimaciones de EDC son también adecuadas, que se dañaría por la exposición a largo plazo a la luz UV.

20 Se proporcionan sustratos que tienen una imprimación de EDC, en primer lugar, con una capa de revestimiento de base en un espesor de película del proceso en el intervalo de 10 a 35 μm . La capa de revestimiento de base se aplica en dos capas, es decir, se aplica una primera capa, por ejemplo, de 5 a 25 μm de espesor de un revestimiento de base modificado de base acuosa producida por la mezcla de un revestimiento de base modificado de base acuosa con un componente de mezcla y se aplica a continuación una segunda capa posterior, por ejemplo, de 3 a
25 15 μm de espesor del revestimiento de base modificado de base acuosa. El espesor de película total de la capa de revestimiento base es dependiente, entre otras cosas, del tono de color; los requisitos de los fabricantes de automóviles para el espesor de la película del revestimiento de base se expresan en el llamado espesor de la película del proceso (espesor de la película promedio que se desea sobre todo el cuerpo en el proceso de revestimiento original del automóvil), que está dirigido hacia el espesor de película para cada tono de color del
30 revestimiento de base requerido para conseguir el tono de color deseado sobre el sustrato y para conseguir las propiedades tecnológicas (por ejemplo, resistencia a impactos de piedras) y hacia una aplicación económica del revestimiento de base relevante de base acuosa, es decir, en una película tan delgada como sea posible. El espesor total de la película de revestimiento de base oscila de 10 a 35 μm y es la suma de, por ejemplo, de 5 a 25 μm del revestimiento de base modificado de base acuosa, más, por ejemplo, de 3 a 15 μm del revestimiento de base modificado de base acuosa. Tales espesores de película para capas de base cumplen los requisitos para el
35 revestimiento de los sustratos relevantes, por ejemplo, carrocerías de automóviles. En particular, esto significa que un valor específico dentro de este intervalo de 10 a 35 μm representa el espesor de la película de proceso para un revestimiento de base individual particular. Dicho espesor de la película de proceso específico está aquí compuesto de la suma del espesor de la película de proceso específico, situada dentro del intervalo de, por ejemplo, 5 a 25 μm ,
40 del correspondiente revestimiento de base modificado de base acuosa y el espesor de película de proceso específico, dispuesta dentro del intervalo de, por ejemplo, 3 a 15 μm del revestimiento de base modificado de base acuosa correspondiente.

45 Los espesores de película que se indican en la presente descripción y en las reivindicaciones para capas de revestimiento se refieren en cada caso a espesores de película seca.

En la descripción y en las reivindicaciones, se establece una distinción entre las capas de base de base acuosa no modificadas y modificadas.

50 Las capas de base no modificadas de base acuosa, a partir de las que las capas de base de base acuosa modificadas pueden producirse por la mezcla con el componente de mezcla que contiene uno o más poliisocianatos y que tiene un contenido de pigmento, son composiciones de revestimiento acuosas que tienen un contenido de sólidos del 10 al 40% en peso y una relación en peso de contenido de pigmento y contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,6:1. Además de agua, un contenido de sólidos de resina, que comprende aglomerante(s), opcionalmente,
55 resina(s) en pasta y, opcionalmente, agente(s) de reticulación, pigmento(s), opcionalmente, carga(s) y, opcionalmente, disolvente(s) orgánico(s), capas de base no modificadas de base acuosa en general también contienen aditivo(s) convencional(es).

60 Las capas de base no modificadas de base acuosa contienen sistemas aglutinantes iónicamente y/o no iónicamente estabilizados. Estos son preferiblemente aniónicamente y/o no iónicamente estabilizados. La estabilización aniónica se consigue preferiblemente mediante grupos carboxilo al menos parcialmente neutralizados en el aglutinante, mientras que la estabilización no iónica se logra preferiblemente mediante unidades de óxido de polietileno laterales o terminales en el aglutinante. Las capas de base no modificadas de base acuosa pueden ser de secado físico o reticulables mediante la formación de enlaces covalentes. Las capas de base no modificadas reticulables de base
65 acuosa que forman enlaces covalentes pueden ser sistemas reticulables por sí mismos o externamente.

Los revestimientos de base no modificados de base acuosa contienen uno o más aglutinantes formadores de película convencionales. También pueden contener opcionalmente agentes de reticulación si los aglutinantes no son auto-reticulables o de secado físico. Ejemplos de aglutinantes formadores de película, que pueden ser utilizados, son de poliéster convencional, de poliuretano, resinas de copolímero (met)acrílico y/o aglutinantes híbridos derivados de estas clases de aglomerante. La selección de los agentes reticulantes contenidos opcionalmente depende, de una manera familiar para la persona experta en la técnica, en la funcionalidad de los aglutinantes, es decir, se seleccionan los agentes de reticulación de tal manera que presentan una funcionalidad reactiva complementaria a la funcionalidad de los aglutinantes. Ejemplos de tales funcionalidades complementarias entre el aglutinante y el agente reticulante son: carboxilo/epoxi, hidroxilo/éter de metilol y/o metilol (éter de metilol y/o metilol preferiblemente, como grupos reticulables de resinas amino, en particular, resinas de melamina).

Los revestimientos de base no modificados de base acuosa contienen pigmentos convencionales, por ejemplo, pigmentos de efecto especial y/o pigmentos seleccionados de entre pigmentos blancos, coloreados y negros.

Ejemplos de pigmentos de efectos especiales son pigmentos convencionales que imparten un tono cambiante de color de revestimiento y/o un tono cambiante de brillo dependiente del ángulo de observación, tales como, pigmentos de metal sin pelculación, por ejemplo, de aluminio, cobre u otros metales, pigmentos de interferencia, tal como, por ejemplo, pigmentos metálicos recubiertos con óxidos metálicos, por ejemplo, aluminio recubierto con óxido de hierro, mica recubierta, tal como, por ejemplo, mica recubierta con dióxido de titanio, pigmentos que imparten un efecto de grafito, óxido de hierro en forma de escamas, pigmentos de cristal líquido, pigmentos de óxido de aluminio recubierto, pigmentos de dióxido de silicio recubiertos.

Ejemplos de pigmentos blancos, coloreados y negros son pigmentos inorgánicos u orgánicos convencionales conocidos por la persona experta en la técnica, tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, negro de carbono, pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de pirrolopirrol, y pigmentos de perileno.

Los revestimientos de base no modificados de base acuosa son los que tienen tonos de color problemáticos, es decir, revestimientos de base de base acuosa que se distinguen en que la luz UV correspondiente a una transmisión UV de más del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y/o de más del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm pueden penetrar a través de una capa de revestimiento de base aplicada en el espesor de la película de proceso y que consiste en un revestimiento de base acuosa relevante modificado con poliisocianato libre de pigmentos en una relación en peso de 0,2 a 1 partes de poliisocianato :1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base modificado de base acuosa y el revestimiento de base modificado de base acuosa correspondiente. En otras palabras, los revestimientos de base no modificados de base acuosa con tonos de color problemáticos tienen niveles tan bajos de pigmentación (relación en peso de contenido de pigmento y contenido de sólidos de resina) y/o tales contenidos de pigmento que, en virtud del tipo y la proporción de los pigmentos constituyentes, la luz UV correspondiente a una transmisión UV de más del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y/o de más del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm puede penetrar a través de una capa de revestimiento de base aplicada en el espesor de la película de proceso y que consiste en un revestimiento de base de base acuosa relevante modificado con poliisocianato libre de pigmentos en una relación en peso de 0,2 a 1 partes de poliisocianato :1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base modificado de base acuosa y el correspondiente revestimiento de base de base acuosa no modificado. En consecuencia, los revestimientos de base no modificados de base acuosa con tonos de color problemáticos tienen niveles de pigmentación excesivamente bajos y/o contenido de pigmento con o sin proporciones de pigmentos excesivamente pequeñas que reducen eficazmente la transmisión UV. Estos revestimientos de base no modificados de base acuosa con tonos de color problemáticos se pueden encontrar entre los revestimientos de base no modificados de base acuosa, con tonos de colores individuales y con tonos de color de efecto especial. Los ejemplos pueden, en particular, encontrarse entre revestimientos de base de base acuosa con tonos de color solamente de azul oscuro a base de pigmentos de ftalocianina y entre revestimientos de base de base acuosa con tonos de color específicos de efecto especial, por ejemplo, tonos de color azul metálico oscuro o tonos de color metálico brillante, tales como, en particular, tonos de color plateado y entre revestimientos de base de base acuosa con tonos de color de efecto especial específico que contienen proporciones elevadas de pigmentos de mica en el contenido del pigmento.

La transmisión UV se puede medir aplicando una correspondiente estructura de revestimiento de revestimiento de base modificado de base acuosa y revestimiento de base no modificado de base acuosa, a un soporte que transmite luz UV, por ejemplo, una placa de vidrio de sílice, y midiendo la transmisión UV en el intervalo de longitud de onda correspondiente usando un soporte transmisor de luz UV sin revestimiento correspondiente como referencia. Es evidente que para determinar correctamente la diferencia en la transmisión UV entre una estructura de revestimiento de base producida de acuerdo con la invención haciendo uso del componente de mezcla pigmentada y una estructura de revestimiento de base correspondiente producida de acuerdo con la técnica anterior que hace uso de un componente de mezcla de poliisocianato sin pigmentos, es necesario trabajar en condiciones similares. Con respecto a la invención, esto significa, en particular, elegir en ambos casos la misma proporción en peso entre el poliisocianato y los sólidos de resina del revestimiento de base modificado de base acuosa dentro del intervalo indicado de 0,2 a 1 partes :1 parte.

Los revestimientos de base no modificados de base acuosa pueden contener también cargas, por ejemplo, en proporciones del 0 al 30% en peso respecto al contenido de sólidos de resina. Las cargas no constituyen parte del contenido de pigmento de los revestimientos de base no modificados de base acuosa. Ejemplos son sulfato de bario, caolín, talco, dióxido de silicio, silicatos estratificados y cualesquiera mezclas de los mismos.

5 Los pigmentos de efecto especial se introducen en general inicialmente en forma de una pasta acuosa o no acuosa comercial convencional, opcionalmente, en combinación con disolventes que preferiblemente se disuelven en agua y aditivos orgánicos y luego se mezclan con aglutinante acuoso. Pigmentos pulverulentos de efecto especial pueden procesarse primero con disolventes orgánicos y aditivos que preferiblemente se pueden diluir en agua para producir una pasta.

10 Los pigmentos y/o las cargas blancos, coloreados y negros pueden, por ejemplo, molerse en una proporción del aglutinante acuoso. La molienda también puede realizarse preferentemente en una resina de pasta acuosa especial. La molienda se puede realizar en conjuntos convencionales conocidos por la persona experta en la técnica. La formulación se completa luego con la proporción restante del aglutinante acuoso o de la resina de pasta acuosa.

15 Los revestimientos de base no modificados de base acuosa pueden contener aditivos convencionales en cantidades convencionales, por ejemplo, del 0,1 al 5% en peso, en relación al contenido de sólidos de los mismos. Ejemplos son agentes antiespumantes, agentes humectantes, promotores de adhesión, catalizadores, agentes de nivelación, agentes antiabrasión, espesantes y estabilizadores de luz, por ejemplo, absorbentes de UV y/o compuestos basados en HALS (HALS, estabilizadores de luz de amina impedida). Si los revestimientos de base no modificados de base acuosa contienen estabilizadores de luz, estos no son de ninguna manera exclusivamente responsables de la luz UV que puede penetrar a través de la capa de revestimiento de base formada a partir del revestimiento de base modificado de base acuosa y el revestimiento de base no modificado de base acuosa, únicamente de acuerdo con una transmisión UV de menos del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y de menos del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm. Este efecto se logra, en cambio, en particular con respecto a la durabilidad de los mismos, mediante el componente de mezcla pigmentada contiene uno o más poliisocianatos.

20 Los revestimientos de base no modificados de base acuosa pueden contener disolventes convencionales, por ejemplo, en una proporción de preferiblemente menos del 20% en peso, particularmente preferiblemente, menor del 15% en peso. Estos son disolventes de revestimiento convencionales, que pueden originarse, por ejemplo, a partir de la producción de los aglutinantes o se añaden por separado. Ejemplos de tales disolventes son alcoholes, por ejemplo, propanol, butanol, hexanol; éteres o ésteres de glicol, por ejemplo, dietilenglicol éter di-C1-C6-alquilo, dipropilenglicol éter di-C1-C6-alquilo, etoxipropanol, éter monobutilo de etileno glicol; glicoles, por ejemplo, etilenglicol y/o propilenglicol, y los di- o trímeros de los mismos; N-alquilpirrolidona, tal como, por ejemplo, N-metilpirrolidona; cetonas, tales como, metil etil cetona, acetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos o alifáticos, por ejemplo, tolueno, xileno o hidrocarburos C6-C12 alifáticos lineales o ramificados.

30 Los revestimientos de base no modificados de base acuosa tienen contenidos sólidos del 10 al 40% en peso, preferiblemente, del 15 al 30% en peso.

35 Los revestimientos de base modificados de base acuosa se pueden producir a partir de revestimientos de base no modificados de base acuosa mezclándose con el componente de mezcla pigmentado que contiene uno o más poliisocianatos.

40 La adición del componente de mezcla a los revestimientos de base no modificados de base acuosa imparte a los revestimientos de base modificados de base acuosa resultantes propiedades tecnológicas, tales como, por ejemplo, resistencia a impactos de piedras, que son importantes para el revestimiento de múltiples capas acabado.

45 El revestimiento de base no modificado de base acuosa, y el componente de mezcla se mezclan preferentemente en las instalaciones del usuario poco o inmediatamente antes de la aplicación del revestimiento de base modificado de base acuosa. En el caso de instalaciones de revestimiento industrial, los revestimientos de base no modificados de base acuosa en cada caso de un tono de color diferente están cada uno guiados en su propia línea circulante. En el proceso según la invención, es posible trabajar con sólo un componente mezclado o dos o más, por ejemplo, 2 a 5, en cada caso componentes de mezcla pigmentados de manera diferente. Puede ser conveniente utilizar más de un componente de mezcla, cada uno con diferente pigmentación, si el revestimiento de base de base acuosa se aplica en un programa de tono de color con dos o más tonos de color y se desea hacer un ajuste entre los tonos de color particulares de los revestimientos de base no modificados de base acuosa y el tono de color del componente de mezcla pigmentado. Por ejemplo, en el caso de un tono de color brillante de un revestimiento de base modificado de base acuosa, la persona experta en la técnica tenderá a seleccionar un componente de mezcla con un contenido de pigmento de color brillante. El componente de mezcla o componentes de mezcla, como los revestimientos de base no modificados de base acuosa de diferentes colores, en cada caso se transportan en una línea de circulación dedicada y se mezclan automáticamente con el revestimiento de base particular no modificado de base acuosa usando tecnología de mezcla convencional en las instalaciones de revestimiento industriales, por ejemplo, mediante un mezclador Kenics. Al aplicar el revestimiento de base de base acuosa en un programa de tono de color de n tonos de color, es, por lo tanto, no es necesario proporcionar, por ejemplo, 2n líneas de circulación (en cada caso n

líneas de circulación para los diferentes colores de los revestimientos de base no modificados de base acuosa y para los diferentes colores de los revestimientos de base modificados de base acuosa), sino más bien simplemente n líneas de circulación para los diferentes colores de los revestimientos de base modificados de base acuosa, más m, por ejemplo, 1 a 5, líneas de circulación para el(los) componente(s) de mezcla pigmentado(s). En el caso de que el programa de tono de color comprenda también tonos de color no problemáticos, los correspondientes revestimientos de base modificados de base acuosa no necesitan necesariamente ser mezclados con el o uno de los componentes de mezcla pigmentados para el propósito de preparar los revestimientos de base de base acuosa modificados, pero en su lugar es posible en estos casos también trabajar con un componente de mezcla libre de pigmentos correspondiente, por ejemplo, el componente de mezcla conocido a partir del documento WO 97/47401 en forma de un poliisocianato libre de pigmentos o una preparación de poliisocianato libre de pigmentos; sin embargo, este enfoque implica una línea de circulación adicional para el componente de mezcla libre de pigmentos.

El componente de mezcla que contiene uno o más poliisocianatos y que comprende un contenido de pigmento es una composición con un contenido de sólidos del 30 al 100% en peso, en general, del 40 al 95% en peso, en particular, del 55 al 95% en peso, y en concreto, del 65 al 95% en peso. El contenido volátil está formado, además de posibles aditivos volátiles, mediante agua y/o disolvente orgánico. El propio contenido de sólidos consiste en el contenido de sólidos de resina más los pigmentos que forman el contenido de pigmento, opcionalmente, además cargas y, opcionalmente, además de aditivos no volátiles. Las cargas no constituyen parte del contenido de pigmentos. La relación en peso de contenido de pigmentos y contenido de sólidos de resina es de 0,05:1 a 0,5:1, en particular 0,1:1 a 0,4:1. El valor de esta relación es el resultado de la relación fundamentalmente seleccionada de pigmentos al contenido de sólidos de resina y el peso específico de los pigmentos individuales que forman el contenido de pigmentos.

El contenido de sólidos de resina del componente de mezcla comprende uno o más poliisocianatos y, opcionalmente, una o más resinas utilizadas como un medio de molienda de pigmentos separado o como un auxiliar de molienda de pigmentos (resinas de "molienda" o "pasta"). El contenido de sólidos de resina consiste en una extensión del 100% en peso de poliisocianato(s) o del 85 al 99% en peso de poliisocianato(s) más del 1 al 15% en peso de resina(s) de molienda, en el que los porcentajes en peso suman hasta el 100% en peso.

El término "poliisocianato(s)" que se usa en conexión con el componente de mezcla no se limita al significado de poliisocianato libre o poliisocianatos libres, sino que también incluye poliisocianato bloqueado o poliisocianatos bloqueados. En consecuencia, el(los) poliisocianato(s) contenido(s) en el componente de mezcla comprenden uno o más poliisocianatos libres, uno o más poliisocianatos bloqueados o una combinación de uno o más poliisocianatos libres y uno o más poliisocianatos bloqueados. Se prefieren los poliisocianatos libres.

Los poliisocianatos comprenden di- y/o poliisocianatos con grupos de isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o menos preferiblemente de manera aromática.

Los poliisocianatos son líquidos a temperatura ambiente o están presentes como una solución orgánica; los poliisocianatos aquí presentan a 23°C una viscosidad en general de 0,5 a 2.000 mPa·s. El contenido de isocianato de los poliisocianatos presentes en forma de grupos de isocianato libres o latentes (bloqueados, térmicamente re-disociables) está en general en un intervalo del 2 al 25% en peso, preferiblemente, del 5 al 25% en peso (calculado como NCO).

Ejemplos de diisocianatos son diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de isofoforona, diisocianato de dicitclohexilmetano, y diisocianato de ciclohexano.

Ejemplos de poliisocianatos son aquellos que contienen heteroátomos en el residuo que enlaza los grupos de isocianato. Ejemplos de estos son poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretidiona, grupos uretano, grupos urea acilados o grupos biuret. Los poliisocianatos tienen preferiblemente una funcionalidad de isocianato mayor de 2, tal como, por ejemplo, poliisocianatos del tipo de uretidiona o de isocianurato producido por di- o trimerización de los diisocianatos anteriormente mencionados. Otros ejemplos son los poliisocianatos producidos mediante la reacción de los diisocianatos anteriormente mencionados con agua y que contiene grupos biuret o poliisocianatos producidos por reacción con polioles y que contienen grupos de uretano.

De particular idoneidad son, por ejemplo, "poliisocianatos de revestimiento" basados en hexametilendiisocianato, isofoforondiisocianato o dicitclohexilmetanodiisocianato."poliisocianatos de revestimiento" basados en estos diisocianatos significa el conocido por sí mismo biuret, uretano, uretidiona y/o derivados que contienen grupos isocianurato de estos diisocianatos.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los poliisocianatos pueden utilizarse en forma bloqueada, aunque esto no se prefiere. Pueden estar bloqueados con agentes de bloqueo convencionales que pueden desbloquearse bajo la acción del calor, por ejemplo, con alcoholes, oximas, aminas y/o compuestos ácidos CH.

Los poliisocianatos bloqueados o preferiblemente libres pueden ser utilizados como tales o como una preparación

que contiene agua y/o disolvente orgánico, en el que en el caso de poliisocianato libre se utiliza sin agua y sin disolvente orgánico con hidrógeno activo. Puede ser deseable, por ejemplo, para los poliisocianatos que se diluyen previamente con un disolvente orgánico miscible con agua o mezcla de disolventes. En este caso, es preferible utilizar disolventes, que son inertes con respecto a grupos isocianato, especialmente donde se utilizan los poliisocianatos libres preferidos. Ejemplos son disolventes que no contienen ningún hidrógeno activo, por ejemplo, éteres, tales como, por ejemplo, dietilenglicol dietiléter, dipropilenglicol dimetil; ésteres de éter de glicol, tales como, etileno acetato de éter de glicol monobutil, acetato de éter de dietilenglicol monobutil, acetato de metoxipropilo; y N-metilpirrolidona.

10 También son adecuados poliisocianatos hidrófilos, que pueden estabilizarse en la fase acuosa mediante un número suficiente de grupos iónicos y/o mediante cadenas de poliéter terminales o laterales. Los poliisocianatos hidrófilos se venden como productos comerciales, por ejemplo, por Bayer bajo el nombre Bayhydur®.

15 El componente de mezcla presenta una relación en peso de contenido de pigmento y contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,5:1, en particular, de 0,1:1 a 0,4:1. La suma de los contenidos de sólidos aportados por el contenido de pigmentos y el contenido de sólidos de resina es, por ejemplo, del 20 al 100% en peso, en general, del 30 al 95% en peso, en particular, del 45 al 95% en peso, específicamente del 55 al 95% en peso del componente de mezcla.

20 El contenido de pigmento del componente de mezcla comprende al menos un pigmento, lo que reduce eficazmente la transmisión UV. El contenido de pigmento se hace de una manera tal que, con un revestimiento de base modificado de base acuosa dado, una proporción de mezcla determinada de componente de mezcla y revestimiento de base no modificado de base acuosa en el intervalo de 0,2 a 1, preferiblemente, de 0,2 a 0,8 partes por peso de poliisocianato :1 parte en peso de sólidos de resina del revestimiento de base no modificado de base acuosa, y una relación dada en peso de contenido de pigmento y contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,5:1 en el
25 componente de mezcla, la luz UV puede penetrar a través la capa de revestimiento de base aplicada en el espesor de película de proceso y que consiste en el revestimiento de base modificado de base acuosa y el revestimiento de base modificado de base acuosa sólo de acuerdo con una transmisión UV de menos del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y de menos del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm. En otras palabras, el contenido de pigmento comprende al menos un pigmento que reduce eficazmente la transmisión UV y, además, tiene una composición cualitativa y cuantitativa de tal manera que, con un revestimiento de base no modificado de base acuosa dado, una relación de mezcla dada de componente de mezcla y revestimiento de base no modificado de base acuosa y una relación dada en peso de contenido de pigmentos y contenido de sólidos de resina, en cada caso en los intervalos establecidos, la luz UV puede penetrar a través de la capa de revestimiento de base aplicada en el espesor de película de proceso y que consiste en el revestimiento de base modificado de base acuosa y el revestimiento de base no modificado de base acuosa, únicamente de acuerdo con una transmisión UV de menos del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y de menos del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm. Además del al menos un pigmento que reduce eficazmente la transmisión UV, el contenido de pigmento del componente de mezcla también puede comprender otros pigmentos. En general, sin embargo, el contenido de pigmento consiste únicamente en uno o más pigmentos que reducen eficazmente la
40 transmisión UV.

Ejemplos de pigmentos que reducen eficazmente la transmisión UV y se pueden usar en solitario o en combinación en el contenido de pigmentos del componente de mezcla son, en particular, negro de carbono, dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro y pigmentos de escamas de aluminio, este último, en particular, con tamaños medios de partícula, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 20 µm, con espesores de escamas de, por ejemplo, 10 nm a 1 µm.

50 Ejemplos de contenido de pigmentos de una composición particularmente adecuada con respecto a la reducción deseada en la transmisión UV y para los fines del proceso de acuerdo con la invención son los contenidos de pigmentos que consisten en del 0 a 100% en peso de negro de carbono, del 0 al 100% en peso de dióxido de titanio, del 0 al 100% en peso de uno o más pigmentos de escamas de aluminio, por ejemplo, uno o más pigmentos de escamas de aluminio indicados en el párrafo anterior, del 0 al 100 % en peso de uno o más pigmentos de óxido de hierro y del 0 al 90% en peso de uno o más de otros pigmentos, en el que los porcentajes en peso suman el 100% en peso. El contenido de pigmentos preferidos son aquellos que consisten del 0 al 100% en peso de negro de carbono, del 0 al 100 % en peso de dióxido de titanio y del 0 a 100% en peso de uno o más pigmentos de escamas de aluminio y, en particular, el contenido de pigmento que permite varios tonos grises que consisten en del 0,1 al 10% en peso de negro de carbono y del 90 al 99,9% de dióxido de titanio, en el que los porcentajes en peso en cada caso se suman el 100% en peso.

60 En general, el pigmento o pigmentos que forman el contenido de pigmentos del componente de mezcla se muelen. La molienda se puede realizar en conjuntos convencionales conocidos por la persona experta en la técnica. Los pigmentos pueden ser molidos en presencia del poliisocianato, es decir, directamente en el poliisocianato como tal o en el poliisocianato como una disolución orgánica y/o acuosa o una dispersión acuosa. Una o más resinas de molienda pueden aquí añadirse como auxiliares de molienda. Alternativamente y en general, también preferiblemente, es sin embargo también posible realizar la molienda en un medio de molienda separado en forma de una resina de molienda o una mezcla de resinas de molienda. En particular, cuando se producen los
65 componentes de mezcla preferidos que contienen poliisocianato libre, es conveniente utilizar un medio de molienda

separado.

Resinas de molienda adecuadas como medio de molienda auxiliar o de molienda separada son aquellos que son inertes durante la molienda de los pigmentos, al mezclarse con los otros constituyentes del componente de mezcla, en particular, al mezclarse con el poliisocianato libre o bloqueado y al mezclarse también con el revestimiento de base no modificado de base acuosa, así como en el revestimiento de base modificado de base acuosa acabado, por ejemplo, resinas de copolímero (met)acrílico o de poliuretano adecuadas.

En particular, en el caso de la producción de los componentes de mezcla preferidos que contienen poliisocianato libre, resinas de molienda que son inertes frente a grupos isocianato se utilizan como el auxiliar de molienda o, en particular, como el medio de molienda. Resinas amino completamente eterificadas, en particular, resinas de melamina completamente eterificadas, tales como, en particular, hexametoximetilmelamina, sorprendentemente han demostrado ser muy adecuadas para este propósito. La molienda aquí se realiza preferiblemente en la resina amino completamente eterificada en ausencia del poliisocianato libre, por ejemplo, en una relación en peso de sólidos de pigmentos y resina amino completamente eterificada de 0,1:1 a 3:1, siendo dicha relación dependiente, entre otras cosas, de la naturaleza del pigmento(s) usado(s).

Componentes de mezcla particularmente preferidos en el contexto del párrafo anterior tienen un contenido de sólidos de resina que consiste en una combinación que asciende al 100% en peso del 1 al 15% en peso de resina amino completamente eterificada y del 85 al 99% en peso de poliisocianato, en particular poliisocianato libre.

Los pigmentos de escamas de aluminio no se muelen, sino que en su lugar generalmente se introducen inicialmente en forma de una pasta no acuosa comercial convencional, opcionalmente, en combinación con disolventes orgánicos, preferiblemente que se pueden diluir en agua y, opcionalmente, aditivos y después se mezclan con el poliisocianato(s). Los pigmentos pulverulentos de escamas de aluminio pueden procesarse primero con disolventes orgánicos, preferiblemente que se pueden diluir en agua y opcionalmente aditivos para producir una pasta.

Una vez que se han producido las preparaciones de pigmentos, se forman en el componente de mezcla acabado que se mezcla con cualquiera de los constituyentes restantes o que faltan. En particular, si la molienda no se realizó en presencia del poliisocianato, este último se mezcla para producir el componente de mezcla final.

Cuando se producen los componentes de mezcla preferidos que contienen poliisocianato libre, es conveniente no sólo evitar la adición deliberada de agua, sino también realizar el procesamiento con la exclusión más amplia posible, preferentemente completa, de agua y en general también con la exclusión más amplia posible, preferiblemente completa, de otras sustancias reactivas frente a grupos isocianato, tales como, por ejemplo, alcoholes. Además de la selección de materias primas apropiadas, también es posible trabajar con auxiliares aglomerantes de agua. Por ejemplo, se pueden añadir captadores de agua, tales como, ortoésteres durante la producción y el almacenamiento de los componentes de mezcla que contienen poliisocianato libre.

El componente de mezcla puede contener opcionalmente una o más cargas, por ejemplo, del 0 al 10% en peso, con respecto al contenido de sólidos. Ejemplos de cargas utilizables en el componente de mezcla son sulfato de bario, caolín, talco, dióxido de silicio, silicatos estratificados.

El componente de mezcla puede contener, si no contiene ningún poliisocianato libre, por ejemplo, del 20 al 70% en peso de agua. El agua puede aquí haber entrado en el componente de mezcla de varias maneras, por ejemplo, mediante la adición como tal o como un constituyente de un medio de molienda separado.

El componente de mezcla puede contener uno o más disolventes orgánicos, por ejemplo, en una cantidad total del 5 al 70% en peso. Los disolventes preferiblemente se pueden diluir en agua. En el caso de los componentes de mezcla preferidos que contienen poliisocianato libre, los disolventes son los que son inertes frente a grupos isocianato. Ejemplos de disolventes adecuados son éteres, tales como, por ejemplo, dietilenglicol dietiléter, dipropilenglicol dimetil; ésteres de éter de glicol, tales como, etileno glicol monobutil éter acetato, dietilenglicol monobutil éter acetato, acetato de metoxipropilo; y N-metilpirrolidona. El disolvente puede aquí haber entrado en el componente de mezcla de varias maneras, por ejemplo, mediante la adición como tal o como un constituyente de poliisocianato prediluido.

Además del al menos un poliisocianato y el(los) pigmento(s) que forman el contenido de pigmentos y en cada caso cargas constituyentes opcionales, agua, disolvente orgánico y resina de molienda, el componente de mezcla puede contener aditivos en proporciones, en cada caso, por ejemplo, del 0,1 al 2% en peso, correspondiente una cantidad total de, en general, no más del 5% en peso. Ejemplos de aditivos son antiespumantes, agentes anti-abrasión, agentes humectantes, agentes neutralizantes. El componente de mezcla puede contener, aunque no preferiblemente, estabilizadores de luz, por ejemplo, absorbentes de UV y/o compuestos basados en HALS. Si el componente de mezcla contiene estabilizadores de luz, éstos no son cruciales para que la luz UV sea capaz de penetrar a través de la capa de revestimiento de base formada a partir del revestimiento de base modificado de base acuosa y del revestimiento de base no modificado de base acuosa, únicamente de acuerdo con una transmisión UV de menos del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y de menos del 0,5% en el intervalo de

longitud de onda de 380 a 400 nm. Este efecto se logra, en cambio, en particular con respecto a la durabilidad de los mismos, mediante el contenido de pigmento del componente de mezcla.

5 Como ya se ha mencionado anteriormente, el proceso de acuerdo con la invención convenientemente se puede realizar con un componente de mezcla cuyo contenido de pigmento ha sido ajustado con respecto al tono de color del revestimiento de base modificado de base acuosa. Para este fin, es posible trabajar con un solo componente de mezcla que se ha pigmentado mediante un compromiso con el programa de tono de color de los revestimientos de base no modificados de base acuosa utilizados o, alternativamente, también utilizar dos o más componentes de mezcla diferentes pigmentados. En este último caso, por supuesto, es posible lograr un mayor grado de ajuste de
10 tono de color entre los revestimientos base no modificados de base acuosa individuales y los componentes de mezcla mediante la formación y la asignación de grupos de color apropiados de revestimientos de base no modificados de base acuosa que en cada caso uno de los componentes de mezcla pigmentados de manera diferente.

15 En el proceso según la invención, el componente de mezcla se mezcla con el revestimiento de base modificado de base acuosa, en una relación en peso de 0,2 a 1, preferiblemente 0,2 a 0,8 partes de poliisocianato :1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base no modificado de base acuosa.

20 El proceso de acuerdo con la invención se realiza preferiblemente con revestimientos de base no modificados de base acuosa que comprenden un contenido de sólidos de resina que comprende uno o más aglutinantes con funcionalidad hidroxilo. El valor de hidroxilo del contenido de sólidos de resina del revestimiento de base no modificado de base acuosa está, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 150 mg KOH/g, la relación molar NCO/OH en el revestimiento de base modificado de base acuosa es, por ejemplo, 0,5:1 a 25:1. Sin embargo, en el caso de los revestimientos de base no modificados de base acuosa con un contenido de sólidos de resina de bajo hidroxilo o
25 hidroxilo libre, mayores relaciones molares NCO/OH también puede surgir en los correspondientes revestimientos de base modificados de base acuosa. Por ejemplo, las relaciones molares de NCO/OH pueden incluso extenderse hacia el infinito. En tales casos, el poliisocianato en el revestimiento de base modificado de base acuosa es consumido por la reacción con otros componentes, que son reactivos en relación a los grupos isocianato, por ejemplo, con agua, disolventes con funcionalidad hidroxilo y/o con grupos funcionales de aglutinantes que son
30 reactivos en relación con el isocianato y son diferentes de los grupos hidroxilo.

En el proceso de acuerdo con la invención, los sustratos imprimados EDC inicialmente se recubren mediante pulverización con el revestimiento de base modificado de base acuosa con un espesor de película seca de, por ejemplo, de 5 a 25 μm . Esto se realiza preferentemente utilizando atomización rotativa de alta velocidad asistida de
35 manera electrostática.

A continuación, preferiblemente después de una breve fase de vaporización súbita de, por ejemplo, 30 segundos a 5 minutos a una temperatura del aire de 20 a 25°C, el revestimiento de base modificado de base acuosa correspondiente se aplica mediante pulverización en un espesor de película seca de, por ejemplo, de 3 a 15 μm . Esta aplicación por pulverización es preferiblemente aplicación por pulverización neumática.

40 Esto es también preferiblemente seguido por una breve fase de vaporización súbita de, por ejemplo, 30 segundos a 10 minutos a una temperatura del aire de 20 a 100°C, después de lo cual se aplica el revestimiento transparente en un espesor de película seca de, por ejemplo, 20 a 60 μm .

45 Todos los revestimientos transparentes conocidos son, en principio, adecuados como el revestimiento transparente. Los revestimientos transparentes utilizables son ambos revestimientos transparentes de un componente (1 paquete) o de dos componentes (2 paquetes), revestimientos transparentes de 1 paquete o 2 paquetes que se pueden diluir en agua, revestimientos transparentes en polvo, o fangos de revestimientos transparentes de polvo acuoso.

50 Después de una fase de evaporación opcional, la capa de revestimiento de base de base acuosa aplicada que consiste en un revestimiento de base modificado y no modificado de base acuosa y la capa de revestimiento transparente se curan conjuntamente, por ejemplo, mediante cocción, por ejemplo, a temperatura del objeto de 80 a 160°C.

55 Usando el proceso según la invención, los sustratos imprimados EDC pueden estar provistos de un revestimiento sin capa de imprimación. Cualquier acceso destructivo de la luz UV a través del revestimiento transparente y la capa de revestimiento de base aplicada desde el revestimiento de base modificado y no modificado de base acuosa en la imprimación de EDC se puede evitar aquí, a pesar de la capa de revestimiento de base se aplique en un espesor de película de proceso de solamente 10 a 35 μm . Aunque los componentes de mezcla pigmentados se mezclan en los revestimientos de base no modificados de base acuosa durante la producción de los revestimientos de base modificados de base acuosa, es posible con el proceso según la invención producir revestimientos de múltiples capas del tono de color deseado. La aplicación y la cocción de una capa de imprimación no es necesaria y las propiedades tecnológicas de los revestimientos de múltiples capas cumplen los requisitos de los fabricantes de
60 automóviles.
65

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son sobre una base en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

5

Ejemplo 1 (Producción de un componente de mezcla):

Un componente de mezcla pigmentado de la siguiente composición fue producido:

- 10 18,2 partes en peso de dióxido de titanio (TiPure® R 706 de DuPont)
 0,5 partes en peso de negro de carbono (Raven® 410 D de Columbian Carbon)
 10,0 partes en peso de hexametoximetilmelamina
 28,8 partes en peso de N-metilpirrolidona
 15 27,9 partes en peso de un poliisocianato alifático hidrófilo basado en diisocianato de hexametileno con un
 valor NCO de 17,4
 14,6 partes en peso de diisocianato de hexametileno trimerizado con un valor NCO de 23.

20 El dióxido de titanio y el negro de carbono se molieron en un molino de cuentas en el hexametoximetilmelamina. Un tercio de la N-metilpirrolidona se utilizó para ajustar la viscosidad. La base de molienda resultante se mezcló íntimamente con el resto de N-metil-pirrolidona y los dos poliisocianatos.

Ejemplo 2

25 Se produjo una mezcla de 10,0 partes en peso de hexametoximetilmelamina, 28,8 partes en peso de N-metil-pirrolidona, 27,9 partes en peso del poliisocianato alifático hidrófilo a base de diisocianato de hexametileno con un valor NCO de 17,4 y 14,6 partes en peso de diisocianato de hexametileno trimerizado con un valor de NCO de 23.

Ejemplo 3

30 a) Un revestimiento de base de base acuosa azul, no modificado, que contiene pigmentos de mica de la siguiente composición fue producido:

- 35 10,2 partes en peso de sólidos de resina (5,2 partes en peso de una resina de poliuretano de poliéster, 2,1 partes en peso de una resina de acrilato de poliéster, 1 parte en peso de una resina de poliuretano, 1,9 partes en peso de hexametoximetilmelamina; valor de hidroxilo de los sólidos de resina 40,8 mg de KOH/g)
 2,8 partes en peso de pigmentos de mica (2,4 partes en peso de Iriodin® SW 9221 Rutile Fine Blue de Merck; 0,4 partes en peso de EXT Merlin Lumina Turquoise T303D de Mearl-Engelhard)
 0,3 partes en peso de PALIOGENBLAU® L 6480 de BASF
 40 0,1 partes en peso de HELIOGENBLAU® L 6930 de BASF
 0,5 partes en peso de HOSTAPERMROSA® E de Clariant
 0,3 partes en peso de PALIOGENBLAU® L 6385 de BASF
 0,1 partes en peso de negro de carbono FW 200F de Degussa
 1,0 parte en peso de talco
 0,2 partes en peso de dimetiletanolamina
 45 0,5 partes en peso de antiespumante
 0,6 partes en peso de espesante de ácido poliacrílico
 0,8 partes en peso de polipropilenglicol 400
 12,4 partes en peso de disolventes orgánicos (6,5 partes en peso de éter de etileno glicol monobutil, 0,8 partes en peso de éter de etileno glicol monohexil, 0,6 partes en peso de N-metilpirrolidona, 1,5 partes en
 50 peso de n-butanol, 2,5 partes en peso de n-propanol, 0,5 partes en peso de Shellsol T)
 70,2 partes en peso de agua.

55 b) Un revestimiento de base modificado de base acuosa se produjo mezclando 100 partes en peso del revestimiento de base modificado de base acuosa a partir de a) con 10 partes en peso del componente de mezcla del Ejemplo 1.

60 c) Un revestimiento de base modificado de base acuosa se produjo mezclando 100 partes en peso del revestimiento de base modificado de base acuosa a partir de a) con 8,13 partes en peso de la mezcla del Ejemplo 2.

Ejemplo 4

65 a) Un revestimiento de base no modificado de base acuosa de color plateado de la siguiente composición se produjo:

- 11,2 partes en peso de sólidos de resina (5,4 partes en peso de una resina de poliuretano de poliéster, 5,8

partes en peso de una resina de acrilato de poliéster; valor de hidroxilo de los sólidos de resina de 38,5 mg de KOH/g)

3,0 partes en peso de pigmentos de aluminio sin peliculación (1,19 partes en peso de Stapa Hydrolac® WHH 2154, 1,19 partes en peso de Stapa Hydrolac® WHH 2156, 0,72 partes en peso de Stapa Hydrolac® WHH 44668; Hydrolac®, pigmentos de aluminio de Eckart)

0,2 partes en peso de dimetiletanolamina

0,5 partes en peso de antiespumante

0,6 partes en peso de espesante de ácido poliacrílico

1,2 partes en peso de polipropilenglicol 400

12,1 partes en peso de disolventes orgánicos (6,6 partes en peso de éter de etileno glicol monobutil, 0,8 partes en peso de N-metilpirrolidona, 2,3 partes en peso de n-butanol, 2,4 partes en peso de n-propanol)

71,2 partes en peso de agua.

b) Un revestimiento de base modificado de base acuosa se produjo mezclando 100 partes en peso del revestimiento de base no modificado de base acuosa a partir de a) con 10 partes en peso del componente de mezcla del Ejemplo 1.

c) Un revestimiento de base modificado de base acuosa se produjo mezclando 100 partes en peso del revestimiento de base modificado de base acuosa a partir de a) con 8,13 partes en peso de la mezcla del Ejemplo 2.

Ejemplo 5 (Medición de la transmisión UV de las capas de revestimiento de base):

Los revestimientos de base modificados de base acuosa 3b y 3c y 4b y 4c, respectivamente, fueron aplicados cada uno a una placa de vidrio de cuarzo mediante atomización rotativa a alta velocidad asistida electrostáticamente (3b y 3c en cada caso a un espesor de película seca de 17 µm; 4b y 4c en cada caso a un espesor de película seca de 15 µm).

Después de 2 minutos de evaporación a temperatura ambiente, los revestimientos de base no modificados de base acuosa 3a y 4a correspondientes, respectivamente, se aplicaron neumáticamente cada uno mediante pulverización en un espesor de película seca de 5 µm, se evaporaron durante 5 minutos a 70°C y se cocieron durante 15 minutos a 140°C.

A continuación, se determinó fotométricamente la transmisión UV de las placas de vidrio de sílice recubiertas de esta manera con capas de revestimiento de base (placa de vidrio de sílice no revestida en la trayectoria del haz de referencia; irradiación UV desde el lado revestido).

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Transmisión UV en el intervalo de longitud de onda		
	280 a 380 nm	380 a 400 nm
Revestimiento de base de base acuosa 3b + 3a	Entre 0 y 0,08%	Entre 0,08 y 0,45%
Revestimiento de base de base acuosa 3c + 3a	Entre 0 y 0,27%	Entre 0,27 y 1,03%
Revestimiento de base de base acuosa 4b + 4a	Entre 0 y 0,06%	Entre 0,06 y 0,3%
Revestimiento de base de base acuosa 4c + 4a	Entre 0 y 0,21%	Entre 0,21 y 0,24%

Las estructuras de revestimiento de base 3b + 3a y 4b + 4a, cada una preparada usando el componente de mezcla pigmentado del Ejemplo 1 permitió una transmisión UV de menos del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y de menos del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm. Las estructuras de revestimiento de base 3c + 3a y 4c + 4a, cada una preparada usando el componente de mezcla no pigmentado del Ejemplo 2 superaron esa limitación transmisión UV.

Ejemplo 6 (producción de revestimientos de múltiples capas y pruebas tecnológicas):

Los revestimientos de base modificados de base acuosa 3b y 4b, respectivamente, fueron aplicados cada uno a los paneles de ensayo de acero provistos de una imprimación de EDC mediante atomización giratoria de alta velocidad asistida electrostáticamente (3b en un espesor de película seca de 17 µm; 4b en un espesor de película seca de 15 µm).

Después de evaporación durante 2 minutos a temperatura ambiente los correspondientes revestimientos de base no

modificados de base acuosa 3a y 4a, respectivamente, fueron cada uno aplicado neumáticamente mediante pulverización en un espesor de película seca de 5 de y se dejó la evaporación durante 5 minutos a 70°C.

5 Los paneles de ensayo proporcionados de esta manera con una capa de revestimiento de base de vaporización instantánea se recubrieron adicionalmente de diversas maneras.

10 a) Los paneles de ensayo con las estructuras de revestimiento de base 3b + 3a y 4a + 4b respectivamente fueron cada uno cocido durante 20 minutos a 125°C de temperatura de objeto (simulación de revestimientos de múltiples capas sin capa final de revestimiento transparente, como por ejemplo, en el compartimiento del motor o el tronco de las carrocerías de automóviles).

15 b) Los paneles de ensayo con las estructuras de revestimiento de base 3b + 3a y 4a + 4b, respectivamente, eran cada una recubierta por pulverización con un revestimiento transparente de poliuretano de dos componentes comercial en un espesor de capa de 40 µm y después de evaporación durante 5 minutos a 20°C se cocieron durante 20 minutos a 125°C de temperatura del objeto.

20 c) El mismo procedimiento se observó que en el Ejemplo 6b). A continuación las mismas estructuras de revestimiento de los revestimientos de base de base acuosa modificados y no modificados y un revestimiento transparente de poliuretano de dos componentes se aplicaron de nuevo y bajo las mismas condiciones que anteriormente (simulación de un revestimiento de reparación).

25 d) Los paneles de ensayo con las estructuras de revestimiento de base 3b + 3a y 4a + 4b respectivamente fueron cada uno recubierto con un revestimiento transparente de poliuretano de dos componentes en aerosol en espesor de capa 40 µm y después de la evaporación durante 5 minutos a 20°C se coció durante 30 minutos a 160°C de temperatura del objeto (simulación de condiciones de cocción excesiva).

Los paneles de ensayo producidos de esta manera se sometieron a pruebas tecnológicas, cuyos resultados que se muestran en la Tabla 2.

30 TABLA 2:

Revestimiento	Resistencia a chorro de vapor (en mm) ¹⁾		Resistencia al impacto de piedras ²⁾		Resistencia a la humedad (adhesión de sección transversal) ³⁾	
	2 cm	15 cm	+20°C	-20°C	antes	después
6a (3b + 3a)	2,5	0,3				
6a (4b + 4a)	2,2	0,2				
6b (3b + 3a)	1,5	0	1	1	0	0
6b (4b + 4a)	4,2	0	1,5	1,5	0	0
6c (3b + 3a)			1	1	0	0
6c (4b + 4a)			1,5	1,5	0	0
6d (3b + 3a)	3,0	0	1,0	1,5		
6d (4b + 4a)	4,6	0	1,5	1,5		

1) Prueba de chorro de vapor

35 El efecto de la limpieza con un aparato de chorro de vapor se simuló mediante el panel de ensayo proporcionado previamente con un corte en X (cruz diagonal) de acuerdo con DIN EN ISO 7253 que está expuesto en el punto de cruce de la cruz diagonal durante 20 segundos a una distancia de la boquilla de 2 cm o 15 cm a un chorro de vapor de 90 bar (presión de funcionamiento) y 65°C (medida 10 cm antes de la boquilla) con un ángulo de pulverización de 90 grados. La delaminación del revestimiento se evaluó desde el lado de la cruz diagonal en mm.

40 2) Resistencia al impacto de piedras (DIN 55996-1)

La prueba se realizó mediante equipos de prueba de impacto de piedras de acuerdo con VDA (empresa Erichsen, modelo 508; condiciones de prueba: 2 x 500 g de grano de acero 4-5 mm de borde afilado, 2 bar) a +20°C y a -20°C. La evaluación de los daños (indicador 0 = sin astillamiento, indicador 5 = desprendimiento completo).

3) Ensayo de adherencia antes/después de la exposición a condensación en una cabina de humedad

ES 2 537 078 T3

Una exposición a la condensación se realizó en primer lugar de acuerdo con DIN 50 017-KK, durante un período de 240 h, 24 h de acondicionado a temperatura ambiente. La adhesión se probó antes y después de esta exposición a la condensación mediante la prueba de corte transversal de acuerdo con DIN EN ISO 2409 (con la herramienta de múltiples palas de 2 mm). La evaluación se realizó por comparación con patrones de daños, las calificaciones bajas corresponden a los mejores resultados aquí.

5

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de revestimientos de múltiples capas sin capa de imprimación, que comprende las etapas sucesivas:
- 5
- 1) aplicar una capa de revestimiento base de 10 a 35 μm de espesor sobre un sustrato provisto de una imprimación de EDC,
- 10
- 2) aplicar una capa de revestimiento transparente sobre la capa de revestimiento de base,
- 3) curar conjuntamente las capas de revestimiento de base y de revestimiento transparente,
- en el que la capa de revestimiento de base se aplica en una primera capa y en una segunda capa; la primera capa comprende un revestimiento de base modificado de base acuosa producido por la mezcla de un revestimiento de base modificado de base acuosa con un componente de mezcla pigmentado y la segunda capa comprende el revestimiento de base no modificado de base acuosa,
- 15
- en el que el revestimiento de base modificado de base acuosa es una composición de revestimiento acuosa que tiene un contenido de sólidos del 10 al 40% en peso y una relación en peso de contenido de pigmento y contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,6:1,
- 20
- en el que el componente de mezcla tiene un contenido de sólidos del 30 al 100% en peso, consistiendo dicho contenido de sólidos en un contenido de sólidos de resina más contenido de pigmento más cargas opcionales más aditivos no volátiles opcionales, siendo la relación en peso de contenido de pigmento y el contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,5:1,
- 25
- en el que el contenido de sólidos de resina del componente de mezcla consiste en una medida del 100% en peso de poliisocianato(s) o del 85 al 99% en peso de poliisocianato(s) y del 1 al 15% en peso de resina(s) de molienda, en el que dichos porcentajes en peso suman el 100% en peso,
- 30
- en el que el contenido de pigmento del componente de mezcla comprende al menos un pigmento que reduce eficazmente la transmisión UV y en el que el contenido de pigmento es tal que la luz UV puede penetrar a través de la capa de revestimiento de base formada a partir del revestimiento de base modificado de base acuosa y el revestimiento de base no modificado de base acuosa sólo de acuerdo con una transmisión UV de menos del 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y de menos del 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm, y
- 35
- en el que el componente de mezcla se mezcla en el revestimiento de base modificado de base acuosa, en una relación en peso de 0,2 a 1 partes de poliisocianato :1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base no modificado de base acuosa.
- 40
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el revestimiento de base no modificado de base acuosa comprende un contenido de sólidos de resina que comprende al menos un aglutinante de funcionalidad hidroxil correspondiente a un valor de hidroxilo del contenido de sólidos de resina de 10 a 150 mg de KOH/g.
- 45
3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en el que la relación en peso de contenido de pigmento y contenido de sólidos de resina del componente de mezcla es de 0,1:1 a 0,4:1.
- 50
4. El proceso de la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que los sustratos comprenden sustratos seleccionados del grupo que consiste en carrocerías de automóviles y partes de la carrocería.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento de base modificado de base acuosa se aplica a un espesor de película de 5 a 25 μm y el revestimiento de base no modificado de base acuosa en un espesor de película de 3 a 15 μm .
- 55
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un pigmento que reduce eficazmente la transmisión UV se selecciona del grupo que consiste en negro de carbono, dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos de escamas de aluminio y combinaciones de los mismos.
- 60
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido de pigmentos del componente de mezcla consiste en
- 65
- 0 a 100% en peso de negro de carbono,
 0 a 100% en peso de dióxido de titanio,
 0 a 100% en peso de uno o más pigmentos de escamas de aluminio,
 0 a 100% en peso de uno o más pigmentos de óxido de hierro y

0 a 90% en peso de uno o más de otros pigmentos,

en el que los porcentajes en peso suman el 100% en peso.

- 5 **8.** El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido de pigmentos del componente de mezcla consiste en
- 10 0 a 100% en peso de negro de carbono,
0 a 100% en peso de dióxido de titanio y
0 a 100% en peso de uno o más pigmentos de escamas de aluminio,
- en el que los porcentajes en peso suman el 100% en peso.
- 15 **9.** El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido de pigmentos del componente de mezcla consiste en
- 20 0,1 a 10% en peso de negro de carbono y
90 a 99,9% en peso de dióxido de titanio,
- en el que los porcentajes en peso suman el 100% en peso.
- 10.** El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el(los) pigmento(s) que forma(n) el contenido de pigmentos del componente de mezcla ha/han sido molido(s) en presencia de al menos un poliisocianato.
- 25 **11.** El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el(los) pigmento(s) que forma(n) el contenido de pigmentos del componente de mezcla ha/han sido molido(s) en presencia de una resina de molienda y en ausencia de el al menos un poliisocianato.
- 30 **12.** El proceso de la reivindicación 11, en el que la resina de molienda comprende una resina amino completamente eterificada.
- 13.** El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un poliisocianato es un poliisocianato libre.
- 35