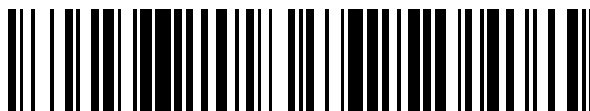


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 364**

51 Int. Cl.:

C07C 69/30 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2012** **PCT/EP2012/072884**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013** **WO13072481**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2012** **E 12787018 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018** **EP 2780315**

54 Título: **Uso de diésteres de glicerina como diluyentes reactivos y materiales de recubrimiento que los contienen**

30 Prioridad:

17.11.2011 US 201161560842 P

17.11.2011 EP 11189618

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

04.05.2018

73 Titular/es:

BASF COATINGS GMBH (100.0%)

Glasuritstrasse 1

48165 Münster, DE

72 Inventor/es:

HOFFMANN, PETER;

PORCHER, SEBASTIEN y

GOUDARD, MELANIE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 666 364 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

Uso de diésteres de glicerina como diluyentes reactivos y materiales de recubrimiento que los contienen

La presente invención se refiere al uso de diésteres de glicerina como diluyentes reactivos, así como a composiciones de materiales de recubrimiento que contienen diésteres de glicerina de este tipo. Además, la invención se refiere a barnizados de varias capas que se obtienen usando las composiciones de materiales de recubrimiento, y a un procedimiento para la preparación de barnizados de varias capas y sustratos barnizados con los mismos.

Existe una demanda continua de barnices que sean amigables con el ambiente y que liberen menos disolventes. Principalmente existe una necesidad creciente de materiales de recubrimiento pobres en disolventes. Una posibilidad de reducir el contenido de disolvente en los materiales de recubrimiento consiste en seleccionar disolventes que posean un efecto particularmente bueno diluyente, es decir un efecto reductor de la viscosidad. Esta posibilidad está asociada con frecuencia con el empleo de aglutinantes de bajo peso molecular, es decir por lo regular poco viscosos. A pesar de este desarrollo, es difícil lograr bajos niveles de compuestos orgánicos volátiles ("Volatile Organic Compounds"; abreviado VOC) sin perjudicar la apariencia del barnizado.

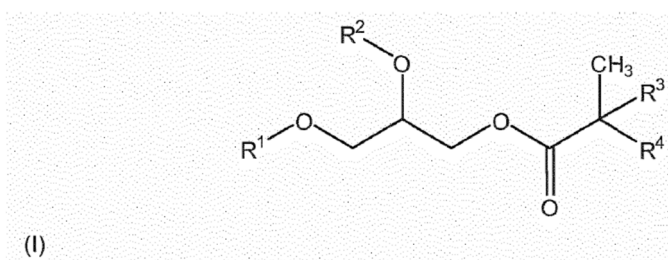
Otra posibilidad de obtener materiales de recubrimiento con un bajo contenido de VOC es el empleo de los llamados diluyentes reactivos. Éstos son disolventes que, mediante reacción química con al menos un aglutinante o un agente de reticulación que queden en el barniz curado, se incorporan a la capa de barniz. Por lo tanto, el contenido de VOC no se incrementa.

La publicación EP 0 908 479 A1 divulgan sistemas bicomponentes de poliuretano que contienen acetales cíclicos y/o cetales en calidad de diluyentes reactivos.

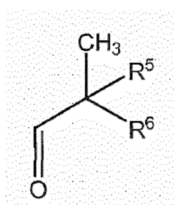
La publicación WO 2007/074333 A2 se refiere a composiciones de materiales de recubrimiento que contienen al menos un aglutinante y un diluyente reactivo que posee una viscosidad de 0,5 Pa s a 20 °C, y el diluyente reactivo puede obtenerse mediante reacción de al menos un poliol con al menos un ácido dicarboxílico o un éster alquílico o un anhídrido del mismo y al menos un ácido graso poliinsaturado o un éster alquílico del mismo.

Uno de los objetivos de la presente invención fue encontrar diluyentes reactivos que no sólo posean un buen efecto diluyente, sino que también mejoren la apariencia del barniz curado y asegure una buena igualación de color ("levelling").

Este objetivo fue logrado usando diésteres de glicerina de la fórmula general (I)



En la cual uno de los dos residuos R^1 o R^2 representa hidrógeno y el residuo de los dos R^1 y R^2 que no representa hidrógeno representa un residuo



y los residuos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 independientemente entre sí representan un residuo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que los residuos R^3 y R^4 contienen en común al menos 4 átomos de carbono y los residuos R^5 y R^6 contienen en común al menos 4 átomos de carbono, como diluyente reactivo en composiciones de materiales de recubrimiento, pegamentos y materiales sellantes.

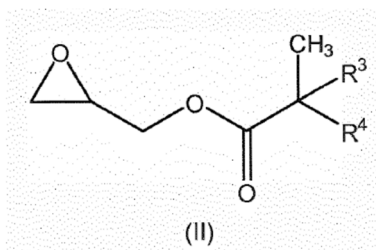
De preferencia, la cantidad común de los átomos de carbono en los residuos R^3 y R^4 o la cantidad común de los átomos de carbono en los residuos R^5 y R^6 es de máximo 18, de modo particularmente preferido de 4 a 10 y de manera

muy particularmente preferida de 4 a 8. Los residuos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son residuos alquilo con 1 a 10, de modo particularmente preferido 1 a 8 y de modo muy particularmente preferido de 1 a 6 átomos de carbono. Estos residuos de alquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos y son de preferencia no sustituidos. Estos residuos de alquilo pueden ser lineales o ramificados.

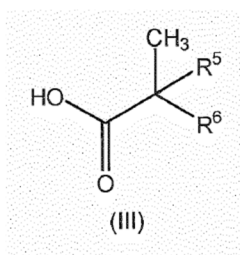
- 5 Si estos residuos de alquilo son sustituidos, entonces como sustituyentes se encuentran presentes de preferencia uno o varios residuos seleccionados del grupo compuesto por grupos hidroxilo, grupos $O(CO)_nR^9$ donde $n = 0$ o 1 y R^9 = alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y residuos alifáticos que contienen grupos de éter y/o éster con 1 a 10, de preferencia 2 a 10 átomos de carbono.

Estos compuestos de la fórmula general (I) se denominan en lo sucesivo diésteres de glicerina.

- 10 Los diésteres de glicerina de la fórmula (I) indicada anteriormente pueden obtenerse mediante reacción de un compuesto de la fórmula general (II)



con un compuesto de la fórmula general (III)



- 15 La reacción se efectúa mediante adición con apertura de anillo del grupo $COOH$ del compuesto de la fórmula (III) al grupo epoxi del compuesto de la fórmula (II). Los residuos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son tal como se han definido antes para los diésteres de glicerina.

La apertura de anillo puede efectuarse con la formación de un grupo hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario. Si se obtiene un grupo hidroxilo primario, entonces en los compuestos de la fórmula general (I) R^1 = hidrógeno y el residuo R^2 es un residuo de la fórmula $O=C-C(CH_3)(R^5)(R^6)$. Al obtener un grupo hidroxilo secundario, en los compuestos de la fórmula general (I) R^2 = hidrógeno y R^1 es un residuo de la fórmula $O=C-C(CH_3)(R^5)(R^6)$.

- 20 Por lo regular, como producto de reacción se generan mezclas de compuestos de la fórmula general (I), en cuyo caso una parte de los productos tienen grupos hidroxilo primarios y la otra parte presenta grupos hidroxilo secundarios. La proporción de grupos hidroxilo primarios a secundarios puede influirse mediante las condiciones de reacción, principalmente la temperatura de reacción, y el empleo de catalizadores. Sin el empleo de un catalizador, por lo regular predomina la fracción de compuestos con grupos hidroxilo primarios. Al emplear, por ejemplo, yoduro de etiltrifenilfosfonio como catalizador, puede incrementarse la proporción de secundarios a primarios.

- 25 Controlando la proporción de grupos hidroxilo primarios a secundarios, es posible influir hasta cierta medida en la reactividad del diluyente reactivo. Puesto que los compuestos de la fórmula general (I) que contienen grupos hidroxilo primarios reaccionan en términos generales más rápido que aquellos con grupos hidroxilo secundarios, es posible controlar su reactividad, por ejemplo, frente a los grupos isocianato por medio de la dirección de la reacción durante la preparación de los compuestos de la fórmula general (I). Esta flexibilidad ventajosa del procedimiento abre la posibilidad de obtener diésteres de glicerina hechos a la medida según la invención y de esta manera influir en la vida útil de los materiales de recubrimiento que contienen los diésteres de glicerina de la invención.

- 30 Los compuestos de la fórmula general (II) pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de epíclorhidrina con un ácido carboxílico $R^3R^4(CH_3)C-COOH$, tal como se describe en la publicación EP 1 115 714 B1 (ejemplo 1). Un producto de reacción que puede emplearse de modo particularmente preferido, que está incluido bajo la fórmula general (II), es el éster de glicidilo del ácido Versatic®, que puede obtenerse bajo la denominación comercial Cardura® E10.

Ácidos carboxílicos $R^3R^4(CH_3)C-COOH$ y, por lo tanto, también ácidos carboxílicos de la fórmula general (III) definida de manera análoga se encuentran disponibles en el comercio. Entre estos se prefieren particularmente los ácidos monocarboxílicos, saturados, muy ramificados, conocidos bajo la denominación de ácidos Versatic®, que tienen cadenas laterales altas y grupos $COOH$ terciarios que se generan, por ejemplo, mediante síntesis de ácido carboxílico de Koch a partir de olefinas, monóxido de carbono y agua. Entre estos muy particularmente se prefiere el ácido neodecanoico.

Los diésteres de glicerina pueden prepararse cargando inicialmente los compuestos de las fórmulas generales (II) y (III) en un disolvente y calentando a una temperatura en el intervalo de 100 a 160 °C. Al usar disolventes con bajo punto de ebullición, la reacción puede realizarse a presión elevada. El progreso de la es seguido mediante la determinación del número ácido. Como disolventes son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos como xileno, tolueno, nafta disolvente, ésteres como acetato de butilo, acetato de pentilo, éter-ésteres como, por ejemplo, acetato de metoxipropilo, propionato de etoxietilo, cetonas tales como metiletilcetona, metilisoamilcetona y metilisobutilcetona. Los diésteres de glicerina o según la invención que se obtienen de esta manera pueden emplearse luego en las composiciones de materiales de recubrimiento, si se desea, después de la separación (parcial) del disolvente.

Sin embargo, los diésteres de glicerina también pueden formarse in situ, es decir sin aislarse, antes o durante la síntesis de los polioles poliméricos (a), principalmente del poli(met)acrilato que contienen grupos hidroxilo. Esto puede efectuarse, por ejemplo, por la presencia de compuestos de las fórmulas generales (II) y (III) en un disolvente adecuado, calentando a una temperatura, por ejemplo, de 80 a 180°C, por ejemplo 160°C y dosificando a continuación los monómeros que forman el poliol (a) polimérico y los catalizadores. Catalizadores adecuados, si el poliol (a) polimérico es un poli(met)acrilato que contienen grupos hidroxilo, son, por ejemplo, catalizadores de peróxido como, por ejemplo, peróxido de di-ter-butilo (DTBP). En esta forma de realización pueden emplearse solamente mezclas de monómeros que incluyan sólo fracciones menores (< 10 % en peso respecto del peso total de todos los monómeros) de monómeros con funcionalidad ácida o epóxidica. La dirección de la reacción puede efectuarse a presión atmosférica o sobre-atmosférica. A la mezcla de reacción pueden agregarse disolventes adecuados durante o después de la polimerización para influir, por una parte, en la reacción de polimerización y, por otra parte, en la viscosidad resultante. Antes, durante o después de la polimerización pueden adicionarse cantidades bajas (0,01 -2,0 % en peso respecto de la cantidad total del polímero sólido) de un agente adecuado de reducción para obtener soluciones de resina particularmente claras. Como agentes de reducción se emplean preferiblemente fosfitos de alquilo, de modo particularmente preferido se emplea fosfito de trisiso-decilo.

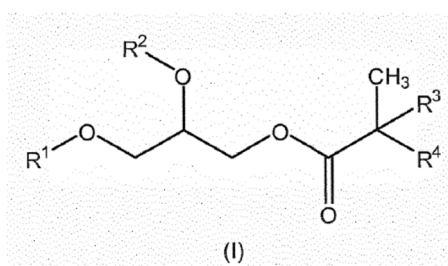
Es objeto de la presente invención el uso de ésteres de glicerina como diluyentes reactivos en composiciones de materiales de recubrimiento, pegantes y sellantes. Las composiciones de materiales de recubrimiento, pegantes y sellantes contienen en este caso, preferiblemente, compuestos con uno o varios grupos que son reactivos frente a los grupos hidroxilo del diéster de glicerina, tales como, por ejemplo, grupos isocianato o los grupos reactivos de resinas de aminoplasto o triazinas como TACT. De preferencia, los compuestos que son reactivos frente a los grupos hidroxilo en las composiciones de materiales de recubrimiento, pegantes y sellantes son los llamados agentes de reticulación y/o aglutinantes; de modo particularmente preferido, los diésteres de glicerina se usan en composiciones de materiales de recubrimiento, principalmente en barnices de cubierta y de modo muy particularmente preferido en barnices transparentes. En este caso, estos desarrollan no solamente un efecto reductor de viscosidad, sino que por lo regular conducen a recubrimientos con una nivelación de color mejorada. Por lo tanto, muy particularmente se prefiere el uso de los diésteres de glicerina como diluyentes reactivos y niveladores de color.

Otro objeto de la invención es una composición de material de recubrimiento que contiene

(a) al menos un poliol polimérico seleccionado del grupo compuesto por polioles de poli(met)acrilato, polioles de poliéster, polioles de poliuretano y polioles de polisiloxano,

(b) al menos un poliisocianato alifático y

(c) al menos un diéster de glicerina de la fórmula general (I)



en la cual los residuos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son tal como se definen en la reivindicación 1.

Las definiciones preferidas de los residuos R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se encuentran antes en relación con los diésteres de glicerina.

A continuación, la composición de materiales de recubrimiento según la invención también se denomina abreviadamente "material de recubrimiento de la invención".

- 5 Por un "poliol polimérico" ha de entenderse aquí un poliol con al menos dos grupos hidroxilo, y el término "polimérico" también abarca aquí el término "oligoméricos". Los oligómeros se componen aquí de al menos tres unidades de monómero.

- 10 Los polioles poliméricos (a) preferidos presentan pesos moleculares promedio de peso $M_w > 500$ Dalton, medidos por medio de GPC (cromatografía de permeación en gel) frente a un estándar de poliestireno, preferiblemente de 800 a 100000 Dalton, principalmente de 1000 a 50000 Dalton. Los más preferidos son aquellos con un peso molecular promedio de peso de 1000 a 10000 Dalton.

Los polioles poliméricos (a) presenta preferiblemente un número de hidroxilo (número de OH) de 30 a 400 mg KOH/g, principalmente de 100 a 300 mg de KOH/g, y de modo muy particularmente preferido de 120 a 180 mg de KOH/g.

- 15 En una forma particularmente preferida de la composición del material de recubrimiento según la invención, el número de OH del poliol polimérico (a) o de la mezcla de los polioles poliméricos (a) difiere en más de 20% y de modo muy particularmente preferido en no más de 10% del número de OH del componente de diéster de glicerina (c) empleado en la composición del material de recubrimiento.

- 20 Las temperaturas de transición vítrea de los polioles poliméricos (a), medidas mediante DSC (termoanálisis diferencial, DSC 1000 de la compañía TA-Instruments de la Waters GmbH, Eschborn, velocidad de calentamiento 10°C/minuto) se encuentran preferiblemente entre -150 y 100°C, de modo particularmente preferible entre -120°C y 80°C.

- 25 Por el término "poli(met)acrilato" se entienden tanto poli(acrilatos) como también polimetacrilatos, así como polímeros que contienen, tanto metacrilatos y ácido acrílico, como también acrilatos o ácido acrílico. Los poli(met)acrilatos pueden contener, además de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o los ésteres de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, también otros monómeros etilénicamente insaturados. De preferencia, los monómeros, a partir de los cuales se obtienen los poli(met)acrilatos son monómeros monoetilénicamente insaturados. Por un "poliol de poli(met)acrilato" se entiende aquí un poli(met)acrilato que contiene al menos dos grupos hidroxilo.

En lugar de, o adicionalmente a, los polioles de poli(met)acrilato, también pueden emplearse polioles de poliéster. Aquí, un poliol de poliéster es un poliéster que tiene al menos dos grupos hidroxilo.

- 30 Al usar conjuntamente polioles de poli(met)acrilato y polioles de poliéster, ambos componentes pueden prepararse individualmente o polimerizando el poliol de poli(met)acrilato en un componente de poliol de poliéster o su solución en un disolvente adecuado, in situ.

Entre los polioles poliméricos muy particularmente se prefieren polioles de poli(acrilato) y/o polioles de poli metacrilato, y sus polímeros mixtos. Estos pueden prepararse en una etapa o en varias etapas. Pueden estar presentes, por ejemplo, como polímeros aleatorios, copolímeros de gradiente, copolímeros en bloques o polímeros injertados.

- 35 Los polioles de poli(met)acrilato muy particularmente preferido según la invención son por lo regular copolímeros con otros monómeros vinílicamente insaturados y presentan preferiblemente pesos moleculares promedio de peso M_w de 1000 a 20000 g/mol, principalmente de 1500 a 10000 g/mol, medidos respectivamente por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno.

- 40 La temperatura de transición vítrea de los polioles de poli(met)acrilato se encuentra por lo regular entre -100 y 100°C, principalmente entre -50 y 80°C (medida por medio de mediciones de tal como se ha indicado antes).

Los polioles de poli(met)acrilato presentan preferiblemente un número de OH de 60 a 250 mg de KOH/g, principalmente 70 a 200 mg de KOH/g y de modo muy particularmente preferido de 120 a 180 mg de KOH/g. Su número ácido es preferiblemente de 0 a 30 mg de KOH/g.

- 45 El número de hidroxilo indica cuántos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que son enlazados por 1 g de sustancia durante la acetilación. Para la determinación, la muestra es cocinada con anhídrido de ácido acético-pirimidina y el ácido resultante se titula con solución de hidróxido de potasio (DIN 53240-2).

El número de ácido indica aquí la cantidad de los mg de hidróxido de potasio consumidos en la neutralización de 1 g del compuesto respectivo (DIN EN ISO 2114).

- 50 Como unidades monoméricas de los polioles de poli(met)acrilato que contienen grupos hidroxilo se emplean preferiblemente uno o varios (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como, principalmente, acrilato de 2-hidroxietilo,

metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo así como, principalmente, acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo. Principalmente también pueden emplearse de manera ventajosa mezclas causadas por la preparación industrial. Así, por ejemplo, el metacrilato de hidroxipropilo preparado industrialmente se compone de aproximadamente 20-30% de metacrilato de 3-hidroxipropilo y 70-80% de metacrilato de 2-hidroxipropilo.

Como otras unidades monoméricas se emplean para la síntesis de los polioles de poli(met)acrilato preferiblemente (met)acrilatos de alquilo tales como, preferentemente, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de ter-butilo, metacrilato de ter-butilo, acrilato de amilo, metacrilato de amilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo, acrilatos de cicloalquilo y/o metacrilatos de cicloalquilo, tales como acrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo o principalmente acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo.

Como otras unidades monoméricas para la síntesis de los polioles de poli(met)acrilato pueden emplearse hidrocarburos vinilo-aromáticos tales como vinilo tolueno, alfa-metilestireno o, principalmente, estireno, amidas o nitrilos del ácido acrílico o metacrílico, ésteres de vinilo o éteres de vinilo, así como principalmente ácido acrílico y/o ácido metacrílico en cantidades inferiores.

Polioles de poliéster adecuados se describen, por ejemplo, en las publicaciones EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640. Principalmente pueden obtenerse polioles de poliéster adecuados, tal como son conocidos por el experto medio en la materia, mediante policondensación de polioles y ácidos o sus anhídridos.

Como poliol, o una mezcla de polioles, que pueden emplearse en la reacción de policondensación son adecuados principalmente los alcoholes polihídricos o sus mezclas, en cuyo caso los alcoholes presentan al menos dos, de preferencia al menos tres grupos hidroxilo. La mezcla de polioles empleada contiene, o el poliol empleado es, preferiblemente, al menos un poliol de alta funcionalidad que presenta al menos tres grupos hidroxilo. Polioles de alta funcionalidad adecuados con al menos tres grupos hidroxilo se seleccionan de manera preferente del grupo compuesto por trimetilolpropano (TMP), trimetiloletano (TME), glicerina, pentaeritritol, alcoholes de azúcar, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, diglicerina, isocianurato de trishidroxietilo y mezclas de los mismos. En una forma especial de realización, el poliol empleado para la preparación de los polioles de poliéster se compone solamente de polioles de alta funcionalidad con más de tres grupos hidroxilo. En otra forma especial de realización, la mezcla de polioles empleada para la preparación de los polioles de poliéster contiene al menos un poliol de alta funcionalidad con al menos tres grupos hidroxilo y al menos un diol. Dioles adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-propanodiol-1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, dioles de poliéter superiores, dimetilolciclohexano, y mezclas de los polioles antes mencionados.

Para la preparación de los polioles de poliéster, los ácidos policarboxílicos o sus anhídridos adecuados son, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico, dianhídrido de ácido piromelítico, ácido tetrahidroftálico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido triclododecanodicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácidos grasos diméricos y mezclas de los mismos. En una forma preferida de realización, para la preparación de los polioles de poliéster empleados en la invención presente se emplean sucesivamente ácidos policarboxílicos de la clase 1 mencionada continuación. La clase 1 se compone de ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídridos de ácido trimelítico, ácido piromelítico, dianhídrido de ácido piromelítico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y mezclas de los mismos.

En otra forma preferida de realización, para la preparación de los polioles de poliéster empleados en la presente invención se emplea al menos 50 % en peso, respecto del peso total del componente de ácido policarboxílico, de ácidos policarboxílicos o sus anhídridos de clase 1. Según esta forma de realización, el componente de ácido policarboxílico se compone en máximo 50% en peso, respecto de su peso total, de al menos un ácido policarboxílico de la clase 2 expuesta a continuación, la cual se compone de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácidos grasos diméricos y mezclas de los mismos. Según esta forma de realización, el componente de ácido policarboxílico puede contener, además de al menos un ácido policarboxílico de la clase 1 y opcionalmente al menos un ácido policarboxílico de la clase 2, adicionalmente hasta máximo 10% en peso de al menos un ácido policarboxílico de la clase 3 que se compone de ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico y mezclas de los mismos.

Poliolos de poliuretano adecuados se preparan tal como se conoce por el experto medio en la materia, preferiblemente mediante reacción de prepolímeros de polioli de poliéster, por ejemplo, incluso aquellos de la técnica antes mencionada, con di- o poli-isocianatos adecuados y se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A-1 273 640.

- 5 Polioles de polisiloxano adecuados se describen, por ejemplo, en la publicación WO-A-01/09260, en cuyo caso los polioles de polisiloxano allí mencionados se emplean preferiblemente en combinación con otros polioles, principalmente aquellos que tienen temperaturas de transición vítrea más altas.

Si en la composición de material de recubrimiento según la invención están contenidos otros aglutinantes aparte de los aglutinantes incluidos bajo el término de los polioles poliméricos (a), entonces estos pueden reaccionar con los otros componentes del material de recubrimiento, o sino ser químicamente inertes con respecto a dichos componentes.

- 10 Aglutinantes físicamente secantes, es decir inertes químicamente frente a los otros componentes de barniz, son, por ejemplo, acetobutirato de celulosa ("CAB"), poliamidas o polivinilobutiral.

- 15 Por "poliisocianatos alifáticos del "componente (b) se entienden compuestos con al menos dos, preferiblemente al menos tres grupos isocianato libres, es decir no bloqueados a temperatura ambiente (25 °C), en la molécula. Por el término de los poliisocianatos alifáticos también se entienden dímeros, trímeros y polímeros de los poliisocianatos alifáticos. Ejemplos de estos son dímeros, trímeros polímeros de isocianato de hexametileno (HDI), así como, por ejemplo, sus uretdionas y, principalmente, sus isocianuratos.

- 20 El material de recubrimiento según la invención también puede contener otros reticulantes además de los poliisocianatos alifáticos antes mencionados. Principalmente, además de los poliisocianatos alifáticos, también pueden emplearse poliisocianatos cicloalifáticos, tales como, principalmente, diisocianato de isoforona (IPDI) y sus dímeros, trímeros y polímeros o ciclohexano(bis-alquilisocianato) así como sus dímeros, trímeros y polímeros. El empleo de poliisocianatos aromáticos, por lo contrario, es menos preferible ya que se obtienen recubrimientos que se obtienen de materiales de recubrimiento que contienen poliisocianatos aromáticos que tienden a amarillearse. Por lo tanto, en una forma particularmente preferida de realización de la invención, no se emplean poliisocianatos aromáticos en los materiales de recubrimiento.

- 25 De modo muy particularmente preferido, como poliisocianatos alifáticos de bloqueados se emplean los trímeros del HDI, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, como Basonat HI 100 de la BASF SE (Ludwigshafen, Alemania), como Desmodur® N 3300 y Desmodur® XP 2410 de la Bayer Material Science AG (Leverkusen, Alemania), o como Tolonate® HDT y HDB de Perstorp AB en Perstorp, Suecia, así como productos similares de la Asahi Kasei Chemicals, Kawasaki, Japón, nombres comerciales Duranate® TLA, Duranate® TKA o Duranate® MHG.

- 30 En cantidades menores también pueden emplearse reticulantes diferentes de los poliisocianatos (b) antes mencionados. Aquí son principalmente ventajosos aquellos que intervienen en reacciones de curado con los aglutinantes en el mismo intervalo de temperatura que los poliisocianatos alifáticos (b). Como reticulantes de este tipo son adecuados, por ejemplo, componentes que contienen grupos sililo, tal como se mencionan en las publicaciones WO 2008/074489, WO 2008/074490, WO 2008/074491.

- 35 El componente (c) de diéster de glicerina se encuentra contenido en las composiciones de material de recubrimiento según la invención preferiblemente en una cantidad de 2 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido en una cantidad de 3 a 18 % en peso, de modo muy particularmente preferido en una cantidad de 5 a 15 % en peso o mejor aún de 8 a 15 % en peso, respecto del peso total de los componentes (a) y (c) en la composición de material de recubrimiento. Si la fracción del componente (c) de diéster de glicerina se encuentra por debajo de 2 % en peso respecto del peso total de los componentes (a) más (c), entonces el efecto según la invención es casi siempre bajo. Si la fracción del componente (c) de diéster de glicerina se encuentra por encima de 20% en peso respecto del peso total de los componentes (a) más (c), entonces de estos resultan películas con frecuencia insuficientemente reticuladas que poseen resistencias deficientes.

- 45 Además de los componentes (a), (b) y (c) contenidos obligatoriamente en los materiales de recubrimiento, tal como ya se ha mencionado antes pueden estar contenidos otros reticulantes, aglutinantes o diluyentes reactivos diferentes de estos. Las composiciones también pueden contener principalmente disolventes. Como disolventes son adecuados todos los disolventes típicos de barnices como, principalmente, hidrocarburos aromáticos o acetato de butilo.

- 50 Además, los materiales de recubrimiento pueden contener otros aditivos típicos de barniz, diferentes de los componentes (a), (b) y (c), tales como, por ejemplo, catalizadores que catalizan la o las reacciones de reticulación, agentes de protección frente a la luz, preservantes, aditivos para igualar el color, agentes anti aflojamiento (por ejemplo, los llamados "Sag Control Agents"), humectantes, opacificantes, colorantes, pigmentos o materiales de relleno.

De preferencia, la composición de material de recubrimiento según la invención es un barniz transparente, es decir que es libre o es esencialmente libre de materiales de relleno y pigmentos no transparentes.

De modo particularmente preferible, la composición de material de recubrimiento se aplica como una capa de barniz más externa durante el barnizado de varias capas. De modo muy particularmente preferido, se aplica en el barnizado de carrocerías de automóviles o en el barnizado de las piezas de la carrocería de un automóvil como una capa de barniz transparente. Puesto que las composiciones de la invención se endurecen químicamente a temperaturas bajas (por lo regular por debajo de 100 °C), estas pueden emplearse de modo muy particularmente preferido en el barnizado para reparación de automóviles.

La composición de material de recubrimiento según la invención se prepara de preferencia brevemente antes de su aplicación mezclando los componentes, ya que puede efectuarse una reacción de reticulación entre los grupos de isocianato libres del poliisocianato alifático (b) y los grupos hidroxilo en el poliol polimérico (a) y los grupos hidroxilo en el diéster de glicerina (c) ya presentes a temperatura ambiente. En términos generales no es problemática una mezcla previa de los polioles poliméricos (a) con el o con los diésteres de glicerina (c). En cada caso los componentes, reactivos entre sí, de la composición del material de recubrimiento se mezclan sólo brevemente antes de la aplicación del material de recubrimiento para garantizar un tiempo de manufactura tan largo como sea posible.

Otro objeto de la presente invención es un barnizado de varias capas que comprende al menos dos capas, de preferencia al menos tres capas. Las capas se encuentran dispuestas sobre un sustrato imprimado o no imprimado, en cuyo caso la capa más externa se forma de una composición de material de recubrimiento según la invención. Si el sustrato es imprimado, entonces la imprimación es preferentemente una imprimación de barniz por electro-deposición, principalmente un barnizado por electro-deposición catódica. La imprimación también puede ser precedida principalmente por una fosfatación.

Sobre el sustrato imprimado o no imprimado puede aplicarse, por ejemplo, un material de recubrimiento de relleno convencional. Sobre el material de recubrimiento de relleno, si este está presente, pueden aplicarse uno o varios barnizados de base. En el caso de la reparación de automóviles habitualmente se trata de barnizados de base sólo físicamente secantes o térmicamente, de barnizados de base que curan por medio de un reticulante, o de aquellos que curan químicamente a temperaturas moderadas (desde temperatura ambiente hasta 100 °C) y de modo actínico, o de modo solamente actínico. Existe también la posibilidad de proveer los materiales de recubrimiento de relleno con las propiedades de un barnizado de base o, viceversa, un barnizado de base con propiedades de relleno de manera que puede lograrse aplicar solamente una capa de relleno o solamente una capa de barniz base. Habitualmente, un material de recubrimiento de relleno como capa de relleno y al menos una composición de barniz de base se aplican como capa de barniz de base. Como material de recubrimiento de relleno y como composición de barniz de base son adecuados todos los rellenos o barnices de base habituales en el comercio, principalmente aquellos como los que se emplean en el barnizado para reparación de automóviles. Como última capa se aplica finalmente una composición de recubrimiento según la invención en calidad de barniz de cubierta, de preferencia barniz de cubierta transparente (barniz transparente).

Otro objeto de la invención es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de un barnizado de varias capas según la invención, el cual comprende las etapas:

(i) aplicar un material de recubrimiento de relleno sobre un sustrato no tratado o previamente tratado y aplicar al menos una composición de barniz de base sobre el mismo, o

(ii) aplicar al menos una composición de laca de base sobre un sustrato no tratado o previamente tratado; y a continuación

(iii) aplicar al menos una composición de barniz transparente según la invención, seguido de un

(iv) curado del barnizado de varias capas a una temperatura de máximo 100 °C.

Como material de recubrimiento de relleno y composición de barniz de base pueden emplearse rellenos y barnices de base habituales en el comercio. Principalmente son adecuados aquellos como se emplean en el barnizado para reparación de automóviles.

La aplicación de las capas individuales se efectúa según los procedimientos de barnizado habituales, que son familiares para el experto medio en la materia. Las composiciones o los materiales de recubrimiento se aplican de preferencia mediante aspersión neumática y/o electrostática.

Las etapas (i), (ii) y (iii) se efectúan de preferencia mojado sobre mojado. Antes de aplicar la composición de barniz de base o las composiciones de barniz de base, el relleno puede someterse a una evaporación instantánea sólo a temperatura ambiente o, no obstante, también se secan a temperatura elevada preferentemente de máximo 100 °C, de modo particularmente preferido 30 a 80°C y de modo muy particularmente preferido 40 a 60°C. Un secado también puede efectuarse mediante radiación de IR.

En lo que respecta a la evaporación y/o secado y a las temperaturas de secado asociadas para el barnizado de relleno se aplica lo que es válido de igual manera para la capa de barniz de base o las capas de barniz de base.

En lugar de una aplicación de mojado sobre mojado, también es posible un curado de la o las capas de relleno y/o de barniz de base antes de la aplicación de la capa en la etapa (iii). El relleno y/o el barniz de base convencionales pueden curar térmicamente, con radiación actínica o de manera combinada térmicamente y radiación actínica.

- 5 El curado de la capa de barniz transparente se efectúa igualmente a temperaturas de máximo 100°C, de modo particularmente preferido a temperaturas desde la temperatura ambiente hasta máximo 80 °C y de modo muy particularmente preferido a temperaturas desde 30 hasta 60 °C. Al curado también puede precederle una evaporación.

Otro objeto de la presente invención es un sustrato sobre el cual se aplica un barnizado de varias capas según la invención.

- 10 Como materiales de sustratos son adecuados principalmente sustratos metálicos tales como, por ejemplo, carrocerías de automóvil o partes de la carrocería de un automóvil, pero también sustratos plásticos tales como se emplean principalmente en el barnizado en serie, bicomponente, de dos partes plásticas.

A continuación, la invención debe ilustrarse por medio de ejemplos.

Ejemplos

- 15 Para la realización de los siguientes experimentos fueron empleados reactivos y disolventes con pureza de grado industrial de diferentes fabricantes. Cardura® E10 y ácido versático fueron obtenidos de la compañía Hexion (Louvain-la-Neuve, Bélgica). Para la realización de la GPC por exclusión por tamaño fue empleada la "Isocratic Mode Pump Waters 515" y las columnas HR5E (lineal) y HR2 (500) en serie (compañía Waters, Eschborn, Alemania y PSS Polymer Standard Services Maguncia, Alemania). Como estándar de poliestireno sirvió "Calibration polystyrene PS2" de la compañía Polymer Laboratories (Darmstadt, Alemania) (580 a 377400 Da). La viscosidad según Gardner fue determinada con tubos estándar de Gardner (compañía Byk Gardner, Geretsried, Alemania) y la viscosidad Brookfield fue determinada con el instrumento CAP 2000 (Brookfield E.L.V. GmbH, Lorch, Alemania). Las mediciones de DOI fueron realizadas usando el instrumento Wave-Scan DOI 4816 de la compañía Byk Gardner (Geretsried, Alemania).
- 20

Ejemplo 1: Preparación de un diéster de glicerina según la invención

- 25 A un recipiente de reacción de 5 l, equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo, se adicionaron 1241,1 g (7,25 mol) de ácido versático y 1758,9 g (7,10 mol) de Cardura® E10. A una velocidad de agitación de 150 rpm se calentó a 150 °C. El progreso de reacción fue seguido determinando el número ácido. Después de aproximadamente una hora, se terminó la reacción completamente. Se obtuvieron 3000 g de un líquido transparente, ligeramente amarillento. La viscosidad según Gardner fue de I-K. La viscosidad según Brookfield (placa de cono 3, 200 revoluciones por minuto, 23°C) fue de aproximadamente 325 mPas. El número ácido fue de aproximadamente 5
- 30 mg de KOH/g. El número de color (APHA) fue de: 40. El peso molecular promedio de número y promedio de peso fue determinado mediante GPC frente a un estándar de poliestireno utilizando un detector de índice de refracción y fue de: M_w : 450 Dalton y M_n : 430 Dalton. La proporción de los grupos OH primarios a los grupos OH secundarios en el producto meta fue de 1:1,27 (determinado por medio de RMN ¹H). Es decir que se presentó una mezcla de los diésteres de glicerina (según la definición anterior, la porción de compuestos con $R^1 = H$ 44 % y la fracción de los compuestos con $R^2 = H$ 56 %).
- 35

Ejemplo 2: Preparación de un diéster de glicerina según la invención (in-situ)

- 40 Primero, en un recipiente de reacción de 6 l, equipado con agitador mecánico, fue calentada una mezcla de 225,6 g (0,91 mol) de Cardura® E10 [CAS 26761-45-5], 159,2 g (0,93 mol) de ácido versático [CAS 26896-20-8] y 680,5 g de acetato de butilo en presencia de 5,0 g (0,01 mol) de fosfito de trisododecilo en calidad de catalizador en una atmósfera de nitrógeno (2,5 bar) con agitación (150 revoluciones por minuto) a 160 °C.

- A continuación, los diferentes reactantes fueron introducidos mediante una bomba de HPLC: una primera cantidad de peróxido de di-ter-butilo (6,8 g, 0,05 mol) como iniciador en 30,0 g de acetato de butilo, a continuación, después de 15 minutos, durante un lapso de 4 horas a 160 °C, se introdujo una mezcla homogénea de 522,8 g (5,22 mol) de metacrilato de metilo, 1215,8 g (11,69 mol) de estireno, 30,4 g (0,24 mol) de acrilato de butilo, 249,2 g (1,75 mol) de metacrilato de butilo, 30,4 g (0,42 mol) de ácido acrílico y 990,5 g (7,61 mol) de metacrilato de hidroxietilo así como otros 103,0 g (0,70 mol) de peróxido de di-ter-butilo y 77,0 g de acetato de butilo. Después, durante un lapso de 30 minutos, fueron adicionados otros 13,6 g (0,10 mol) de peróxido de di-ter-butilo en 20,0 g de acetato de butilo para garantizar una reacción completa de los monómeros. La mezcla de reacción fue enfriada a 100 °C mientras que fue realizada una compensación de presión a presión atmosférica y fue diluida con 760,0 g de metilisobutilcetona para obtener 5000,0 g de una solución transparente incolora y viscosa del polímero. Los sólidos alcanzaron aproximadamente 72 % (1 g fue secado durante 1 hora a 110°C). El poli(met)acrilato con función de hidroxilo obtenido posee un número ácido de aproximadamente 14 mg de KOH/g, un número de hidroxilo de 140 mg de KOH/g, un peso molecular promedio de número M_n de 1920 g/mol (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno) y un peso molecular promedio de peso M_w de 3680 g/mol (determinado
- 45
- 50

por medio de GPC frente a un estándar de poliestireno). La viscosidad según Gardner fue de Z-Z2 y según Brookfield (placa de cono 3, 50 revoluciones por minuto, 23°C) fue de 11200 mPas.

Ejemplo 3: Preparación de un poli(met)acrilato con funcionalidad de hidroxilo

Primero, en un recipiente de reacción de 6 l, equipado con un agitador mecánico, fueron calentados 727,3 g de acetato de butilo en atmósfera de nitrógeno (2,5 bar) con agitación (150 revoluciones por minuto a 160°C).

A continuación, fueron introducidos los diferentes reactantes mediante una bomba de HPLC: una primera cantidad de peróxido de di-ter-butilo (8,5 g, 0,06 mol) como iniciador en 30,0 g de acetato de butilo, a continuación, después de 15 minutos, durante un lapso de 4 horas a 160 °C, fue introducida una mezcla homogénea de 574,5 g (5,74 mol) de metacrilato de metilo, 1336,0 g (12,85 mol) de estireno, 33,4 g (0,26 mol) de acrilato de butilo, 273,9 g (1,92 mol) de metacrilato de butilo, 33,4 g (0,46 mol) de ácido acrílico y 1088,4 g (8,36 mol) de metacrilato de hidroxietilo así como otros 135,1 g (0,92 mol) de peróxido de di-ter-butilo y 113,6 g de acetato de butilo. Después, durante un lapso de 30 minutos, fueron adicionados otros 17,0 g (0,12 mol) de peróxido de di-ter-butilo en 20,0 g de acetato de butilo para garantizar una reacción completa de los monómeros. La mezcla de reacción fue enfriada a 100 °C mientras que fue realizada una compensación de presión a presión atmosférica y fue diluida con 680,0 g de metilisobutilcetona para obtener 5050,0 g de una solución transparente, incolora y viscosa del polímero. Los sólidos alcanzaron cerca de 72 % (fue secado 1 g durante 1 hora a 110°C). El poli(met)acrilato con funcionalidad de hidroxilo obtenido posee un número ácido desde aproximadamente 14 mg de KOH/g, un número de hidroxilo de 126 mg de KOH/g, un peso molecular promedio de número M_n de 2260 g/mol (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno) y un peso molecular promedio de peso M_w de 4750 g/mol (determinado por medio de GPC frente a un estándar de poliestireno). La viscosidad según Gardner fue de Z1-Z3 y según Brookfield (placa de cono 3, 50 revoluciones por minuto, 23°C) fue de aproximadamente 6350 mPas.

Ejemplos de aplicación 1 (comparación) y 1A (según la invención)

Según la siguiente tabla 1 fueron preparadas las composiciones de material de recubrimiento (ejemplo de aplicación 1 (no según la invención) y ejemplo de aplicación 1A (según la invención).

Tabla 1

	Ejemplo de aplicación 1 (partes en peso)	Ejemplo de aplicación 1A (partes en peso)
Composición del ejemplo 2 (diéster de glicerina que incluye poli(met)acrilato)	-	78
Composición del ejemplo 3 (solamente poli(met)acrilato)	78	-
Ácido benzoico	1,5	1,5
Dilaurato de dibutil-estaño	0,18	0,18
Protector de luz hecho de HALS y absorbente de UV	2,2	2,2
Polimetilalquilsiloxano modificado con poliéster	0,3	0,3
Mezcla de disolventes (disolventes aromáticos y ésteres)	16,2	16,2
Sólidos (1g, 1 hora, 110°C)	60%	60%
Agente de curado 929,33 (Glasurit GmbH)	49,2	49,2
Dilución 352-91 (Glasurit GmbH)	8,5	8,5
Sólidos (1g, 1 Stunde, 110°C)	56%	56%

El barniz transparente del ejemplo de aplicación 1 que no es según la invención tenía una viscosidad de derrame según el procedimiento de vaso DIN4 de 20s. El barniz transparente 1A (según la invención) fue provisto con una cantidad igual de dilución; éste mostró una viscosidad de derrame solos 18s en el vaso DIN4. La determinación del contenido de sólidos (1g, 110°C, 1h) resultó para ambas mezclas de barniz transparente 56%.

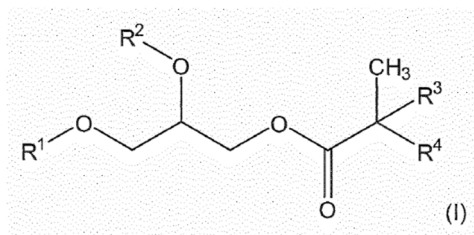
Chapas previamente recubiertas con un imprimador de bobina de 40 x 60 cm fueron recubiertas inicialmente con un relleno usual en el comercio (Glasurit 285-31) y un barniz de base acuosa (Glasurit, se bien 90, negro profundo). El barniz de base fue secado previamente durante 10 minutos a 60 °C en el horno de aire forzado. A continuación, los barnices transparentes de los ejemplos 1 y 1A fueron aplicados por medio de una aplicación neumática con spray (SATA HVLP) con un grosor de capa seca resultante de 61 micrómetros (barniz transparente 1) y 59 micrómetros (barniz transparente 1A). Después de una fase de evaporación a temperatura ambiente durante 10 minutos, en cuyo caso los paneles fueron suspendidos verticalmente, los paneles fueron secados colgando verticalmente a 60 °C durante 30 minutos.

A continuación fue determinada la apariencia. Con un grosor de capa de secado casi idéntico y una nitidez de imagen casi idéntica (Distinctness of Image; DOI) (84,3 (ejemplo de aplicación 1) y 84,2 (ejemplo de aplicación 1A), los resultados de Wavescan son ostensiblemente diferentes. El recubrimiento del material de recubrimiento de la

- 5 invención tiene tanto en el intervalo de onda larga, como también en el intervalo de onda corta valores ostensiblemente mejores que el recubrimiento del material de recubrimiento que no es de la invención (onda larga (según la invención): 20,7, onda larga (que no es según la invención): 27,1; onda corta (según la invención): 15,1, onda corta (que no es según la invención): 18,6). De esta manera se demuestra una liberación de color ostensiblemente mejor de los barnizados según la invención con un grosor de capa casi igual, incluso algo más pequeño. El barniz de la invención también posee, con un contenido de sólidos igual, la ventaja de una viscosidad más baja.

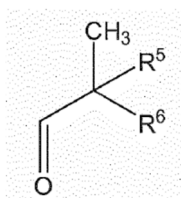
REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos un diéster de glicerina de la fórmula general (I)



en la cual

5 uno de los dos residuos R¹ o R² representa hidrógeno y el residuo de los dos residuos R¹ y R² que no representa hidrógeno representa un residuo



y

10 los residuos R³, R⁴, R⁵ y R⁶ representan independientemente entre sí un residuo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que los residuos R³ y R⁴ contienen conjuntamente al menos 4 átomos de carbono y los residuos R⁵ y R⁶ contienen conjuntamente al menos 4 átomos de carbono, como diluyente reactivo en composiciones de material de recubrimiento, pegantes y sellantes.

2. Uso según la reivindicación 1, en el cual el diéster de glicerina en una composición de material de recubrimiento se usa como diluyente reactivo y la composición de material de recubrimiento es un barniz transparente.

15 3. Composición de material de recubrimiento que contiene

(a) al menos un poliol polimérico seleccionado del grupo compuesto por polioles de poli(met)acrilato, polioles de poliéster, polioles de poliuretano y polioles de polisiloxano,

(b) al menos un poliisocianato alifático y

(c) al menos un diéster de glicerina de la fórmula general (I) según la reivindicación 1.

20 4. Composición de material de recubrimiento según la reivindicación 3, en la cual (a) comprende al menos un poliol de poli(met)acrilato.

5. Composición de material de recubrimiento según la reivindicación 3 o 4, en la cual el número de hidroxilo del componente (a) difiere en no más de 20% del número de hidroxilo del componente (c) de diéster de glicerina empleado en la composición de material de recubrimiento y/o la fracción del componente (c) de diéster de glicerina es de 2 a 20 % en peso respecto del peso total de los componentes (a) más (c).

25 6. Barnizado de varias capas que comprende al menos dos capas, las cuales están dispuestos sobre un sustrato y el cual se caracteriza porque la capa más externa de las capas se compone de una composición de material de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 3 a 5.

7. Procedimiento para la preparación de un barnizado de varias capas que comprende las etapas de:

30 (i) aplicar un material de recubrimiento de relleno sobre un sustrato no tratado o previamente retratado y aplicar al menos una composición de barniz de base sobre el mismo, o

(ii) aplicar al menos una composición de barniz de bases sobre un sustrato no tratado o previamente tratado; y a continuación

(iii) aplicar al menos una composición de barniz transparente, en cuyo caso la composición de barniz transparente es una composición de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 3 a 5, seguido de un

(iv) curado del barnizado de varias capas a una temperatura máxima de 100°C.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en la cual la etapa (iv) se realiza a una temperatura de 30 a 60°C.

- 5 9. Sustrato caracterizado porque sobre este se aplica un barnizado de varias capas según la reivindicación 6 o según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 o 8.