

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 605**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)  
**C08G 18/34** (2006.01)  
**C08G 18/40** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2015 PCT/EP2015/050311**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128107**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2015 E 15700120 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 3110865**

54 Título: **Polímero en lacas de varias capas que dan color y/o efecto**

30 Prioridad:

**26.02.2014 EP 14156823**

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

**25.06.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LETTMANN, BERNHARD;  
HOFFMANN, PETER;  
JASPER, RAPHAELA;  
KUHN, KAI;  
KEMPER, HEINZ-JÜRGEN y  
SIEGERT, MARION**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 673 605 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**

Polímero en lacas de varias capas que dan color y/o efecto.

5 La invención se refiere a un nuevo tipo de polímero. Se refiere además a una laca base acuosa pigmentada, que contiene este polímero así como el uso de dicho copolímero en lacas base acuosas pigmentadas. Se refiere además a un procedimiento para la fabricación de lacas de varias capas así como de las lacas de varias capas que pueden ser fabricadas con ayuda de dicho procedimiento. Además, la presente invención se refiere a la reparación de imperfecciones en lacas de varias capas.

10 A partir del estado de la técnica se conoce una multiplicidad de procedimientos para la fabricación de lacas de varias capas que dan color y/o efecto. A partir del estado de la técnica (véase por ejemplo el documento alemán DE 199 48 004 A1, página 17, fila 37, a página 19, fila 22, o el documento alemán DE 100 43 405 C1, columna 3, párrafo [0018], y columna 8, párrafo [0052], a columna 9, párrafo [0057], en unión con columna 6, párrafo [0039], a columna 8, párrafo [0050]), se conoce el siguiente procedimiento, en el cual

(1) se aplica sobre un sustrato una laca base acuosa pigmentada,

(2) a partir de la laca aplicada en el paso (1) se forma una película de polímero,

15 (3) sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación

(4) se cura la capa de laca base junto con la capa de laca clara.

20 Este procedimiento es usado por ejemplo en gran extensión tanto para el primer lacado (fabricante del equipo original) de automóviles así como el lacado de accesorios de metales o plásticos. Al respecto, bajo determinadas condiciones, se presentan problemas de adherencia, en particular entre la laca base y la laca clara. Además, el procedimiento es usado también para el lacado de reparación en automóviles de carrocerías de automóviles. Aquí se menciona tanto el lacado de reparación de automóviles en el fabricante del equipo original como también el lacado de reparación de automóviles que tiene lugar por ejemplo en un taller. Al respecto, es un problema sobre todo la adherencia entre la laca base usada en el lacado de reparación y el primer lacado.

25 Para lacas base acuosas han probado ser particularmente adecuadas las denominadas dispersiones de poliuretano. Por ejemplo en WO 90/01041 se describen dispersiones de poliuretano usadas frecuentemente.

En general, en el ámbito del lacado de reparación de autos se usan frecuentemente los denominados sistemas mixtos. A partir de estos se establece una laca base acuosa primero en el cliente final (quien aplica el lacado de reparación), mediante colocación de diferentes componentes.

30 El cliente final obtiene una fórmula mixta; ésta contiene una mezcla de diferentes componentes pigmentados de laca, a partir de los cuales se establece el matiz de color objetivo. Junto con otros componentes, surge a partir de allí la laca base acuosa. En el documento DE 19942515 se describe previamente un sistema mixto así.

35 La presente invención basó el objetivo en poner a disposición un polímero, con ayuda del cual se fabriquen recubrimientos, que no exhiban las desventajas del estado de la técnica definidas anteriormente. Entre ellos se entiende un mejoramiento de la adherencia tanto para el lacado de sustratos metales y plásticos, como también en particular en el lacado de reparación de autos.

En el lacado de sustratos de metales y plásticos existe aquí en primer plano, aparte de la adherencia de la laca base a la base de fondo, la adherencia entre laca base y la laca clara. En el lacado de reparación de autos existe en primer plano, aparte de la adherencia entre laca base y laca clara, la adherencia entre laca base y el primer lacado. Esto debería mejorarse en particular para el uso en el lacado de reparación de autos.

40 El problema de la adherencia es en particular entonces notable, cuando el sustrato recubierto es dejado a las condiciones atmosféricas. Con ello, el objetivo de la presente invención consistió también en poner a disposición recubrimientos que también, después de ser abandonados a las condiciones atmosféricas, posean aún sobresalientes propiedades de adherencia.

45 En ello, una pérdida de adherencia se manifiesta en que por acción de golpes de piedras en lacados de reparación envejecidos (abandonados a las condiciones atmosféricas) ocurren separaciones de escamas. En la limpieza de la carrocería por medio de aparatos con chorros de vapor hoy comunes en muchos sitios, entonces una pequeña descamación provocada por un golpe de piedra tal, puede conducir a un desprendimiento de gran superficie de la película de laca. En particular están involucrados colores altamente cromáticos, que exhiben un elevado contenido de pigmento en la capa de laca base.

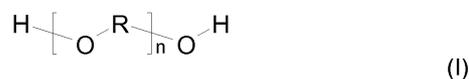
50 Este objetivo fue logrado de manera sorprendente mediante un polímero, que puede ser fabricado mediante

reacción de

(A) por lo menos un polímero, que puede ser fabricado por reacción de

(a) ácidos grasos diméricos con

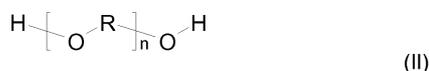
(b) por lo menos un poliéter de la fórmula estructural general (I)



5

en la que R es un radical alquileo  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_6$  y n es elegido de manera correspondiente de modo que dicho poliéter posee un promedio aritmético de peso molecular de 450 a 2200 g/mol, se usan los componentes (a) y (b) en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,3/1,7 y el polímero resultante posee un promedio aritmético de peso molecular de 1500 a 5000 g/mol y un número ácido < 10 mg de KOH/g,

10 (B) por lo menos un poliéter de la fórmula estructural general (II)



en la que R es un radical alquileo  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_6$  y n es elegido de manera correspondiente que el mencionado poliéter posee un promedio aritmético de peso molecular de 1500 a 3000 g/mol,

15 (C) por lo menos un compuesto con por lo menos un grupo funcional que tiene la capacidad para la formación de aniones y/o por lo menos un grupo aniónico, y por lo menos uno, en particular por lo menos dos grupos funcionales que tienen la capacidad de reaccionar con isocianatos, en los que el compuesto es diferente de (A) y (B),

(D) por lo menos un poliisocianato, y

(E) dado el caso por lo menos un mono- o diol, el cual es diferente de (A), (B) y (C),

20 (F) por lo menos un compuesto con más de dos grupos funcionales que tiene la capacidad de reaccionar con isocianatos, en los que el compuesto es diferente de (A), (B) y (C),

y dado el caso neutralización de los grupos del componente (C) que tienen la capacidad de formar aniones.

La condición según la cual n es elegido de modo que dicho poliéter posee un promedio aritmético de peso molecular de 450 a 2200 g/mol, es ejemplificada como sigue. Si por ejemplo R es un radical tetrametileno y el promedio aritmético de peso molecular debiera ser de 1000 g/mol, entonces en promedio n está entre 13 y 14.

25 En tanto a continuación se indiquen normas por ejemplo para la determinación de parámetros, entonces entre los datos de la respectiva norma se entiende, la versión disponible el día de registro de este documento.

El polímero de acuerdo con la invención es preferiblemente un poliuretano.

Componente (a):

30 El producto de reacción de acuerdo con la invención es fabricado mediante el uso de por lo menos un ácido graso dimérico (a).

35 Como ácidos grasos diméricos (desde hace tiempo conocidos también como ácidos grasos en forma de dímero o dímeros de ácidos grasos) se denominan en general y en particular en el marco de la presente invención, mezclas que son preparadas mediante la formación de oligómeros de ácidos grasos insaturados. Pueden ser preparados por ejemplo mediante formación catalítica de dímeros de ácidos grasos vegetales insaturados, en los que como sustancias de partida se usan en particular ácidos grasos  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{22}$  insaturados. La unión ocurre principalmente de acuerdo con el tipo Diels-Alder y entre los grupos carboxilo resultan, dependiendo del número y ubicación de los enlaces dobles de los ácidos grasos usados para la preparación de los ácidos grasos diméricos, mezclas de productos principalmente diméricos, que exhiben grupos hidrocarburo cicloalifáticos, alifáticos lineales, alifáticos ramificados y también aromáticos  $\text{C}_6$ . Dependiendo del mecanismo y/o dado el caso hidrogenación adicional, los radicales alifáticos pueden ser saturados o insaturados y también puede variar la fracción de grupos aromáticos. 40 Los radicales entre los grupos ácido carboxílico contienen entonces por ejemplo de 24 a 44 átomos de carbono. Preferiblemente, para la fabricación se usan ácidos grasos con 18 átomos de carbono, de modo que el producto dimérico exhibe por consiguiente 36 átomos de carbono. Preferiblemente los radicales que unen los grupos carboxilo de los ácidos grasos diméricos, no exhiben enlaces insaturados ni radicales hidrocarburo aromáticos.

Por consiguiente, en el sentido de la presente invención, en la preparación se usan preferiblemente ácidos grasos C<sub>18</sub>. De modo particularmente preferido se usan ácidos linolénico, linoleico y/u oleico.

5 Dependiendo de la conducción de la reacción, en la anteriormente denominada formación de oligómeros surgen mezclas que contienen principalmente dímeros, pero también moléculas de trímeros así como moléculas de monómeros y otros productos secundarios. Comúnmente se purifican por destilación. Los ácidos grasos diméricos comunes en el mercado contienen en general por lo menos 80 % en peso de moléculas de dímeros, hasta 19 % en peso de moléculas de trímeros y máximo 1 % en peso de moléculas de monómeros y de otros productos secundarios.

10 Se prefiere usar ácidos grasos diméricos, que consisten en hasta por lo menos 90 % en peso, preferiblemente hasta por lo menos 95 % en peso, de modo muy particularmente preferido hasta por lo menos 98 % en peso de moléculas de ácidos grasos diméricos.

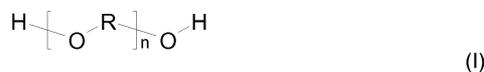
15 En el sentido de la presente invención, se prefiere usar ácidos grasos diméricos que consisten en hasta por lo menos 90 % en peso de moléculas diméricas, menos de 5 % en peso de trímeros de moléculas y menos de 5 % en peso de moléculas de monómeros y otros productos secundarios. Se prefiere de modo particular usar ácidos grasos diméricos, que consisten en hasta 95 a 98 % en peso de moléculas diméricas, menos de 5 % en peso de moléculas de trímeros y menos de 1 % en peso de moléculas de monómeros y otros productos secundarios. Así mismo de modo particularmente preferido se usan ácidos grasos diméricos que consisten en por lo menos 98 % en peso de moléculas diméricas, menos de 1,5 % en peso de moléculas de trímeros y menos de 0,5 % en peso de moléculas de monómeros y otros productos secundarios. La determinación de las fracciones de moléculas de monómeros, dímeros y trímeros así como otros productos secundarios en los ácidos grasos diméricos puede ocurrir por ejemplo por medio de cromatografía de gases (GC). Al respecto, antes del análisis por GC, se transforman los ácidos grasos diméricos mediante el método de trifluoruro de boro, en los correspondientes metilésteres (véase DIN EN ISO 5509), y entonces se analiza por GC.

25 En el marco de la presente invención, como atributo básico para los "ácidos grasos diméricos" es válido por consiguiente que su preparación comprende la preparación de oligómeros de ácidos grasos insaturados. En esta formación de oligómeros surgen primariamente, es decir preferiblemente hasta por lo menos 80 % en peso, de modo particularmente preferido hasta por lo menos 90 % en peso, de modo muy particularmente preferido hasta por lo menos 95 % en peso y en particular hasta por lo menos 98 % en peso de dímeros de producto. El hecho de que en la formación de oligómeros surjan predominantemente dímeros de producto, que por consiguiente contienen exactamente dos moléculas de ácido graso, justifica esta denominación en cualquier caso corriente. Una expresión alternativa para el concepto pertinente de "ácidos grasos diméricos" es también "mezcla que contiene ácidos grasos en forma de dímero".

35 Los ácidos grasos diméricos que van a ser usados son obtenidos como productos comerciales. Se mencionan por ejemplo Radiacid 0970, Radiacid 0971, Radiacid 0972, Radiacid 0975, Radiacid 0976 y Radiacid 0977 de la compañía Oleon, Pripol 1006, Pripol 1009, Pripol 1012, y Pripol 1013 de la compañía Croda, Empol 1008, Empol 1061 y Empol 1062 de la compañía Cognis así como Unidyne 10 y Unidyne TI de la compañía Arizona Chemical.

Componente (b):

Como componente (b) se usa por lo menos un poliéter de la fórmula estructural general (I)



40 en la que R es un radical alquilo C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>. El índice n es elegido en cada caso de modo que dicho poliéter posee un promedio aritmético de peso molecular de 450 a 2200 g/mol. De modo particularmente preferido posee un promedio aritmético de peso molecular de 700 a 1400 g/mol y de modo muy particularmente preferido de 800 a 1200 g/mol.

45 En el marco de la presente invención el promedio aritmético de peso molecular, en tanto no se indique de modo específico de otra forma, es determinado por medio de ósmosis de presión de vapor. Es medida por medio de un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, compañía Knauer) en series de concentración del componente que va a ser examinado, en tolueno a 50°C con benzofenona como sustancia estándar para la determinación de la constante experimental de calibración del aparato de medición usado (de acuerdo con E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", editorial Akademie, Berlín, pp. 47 - 54, 1982, en el que allí como sustancia de calibración se usó bencilo).

50 En los poliéteres que van a ser usados de acuerdo con la invención, todos los n radicales R pueden ser iguales. Así mismo, es posible también que estén presentes diferentes tipos de radicales R. Preferiblemente todos los radicales R son iguales.

R es preferiblemente un radical alquileo C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub>. De modo particularmente preferido es un radical iso-propileno o tetrametileno.

De modo muy particularmente preferido, los poliéteres que van a ser usados de acuerdo con la invención son polipropilenglicol o politetrahidrofurano.

5 Componente (A):

La preparación del polímero (A) no exhibe ninguna particularidad. Comúnmente, la esterificación ocurre con ayuda de un separador de agua. Al respecto, los componentes (a) y (b) son usados en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,3/1,7, preferiblemente de 0,8/2,2 a 1,2/1,8 y de modo muy particularmente preferido de 0,9/2,1 a 1,1/1,9. La reacción es interrumpida cuando el polímero (A) posee un número de ácido de < 10 mg de KOH/g. Preferiblemente posee un número de ácido de < 7,5 mg de KOH/g y de modo muy particularmente preferido de < 5 mg de KOH/g. Al respecto, el número de ácido es determinado de acuerdo con DIN EN ISO 2114.

El polímero resultante posee un promedio aritmético de peso molecular de 1500 a 5000 g/mol, preferiblemente 2000 a 4500 g/mol y de modo muy particular preferiblemente 3000 a 4000 g/mol.

A continuación se mencionan formas de realización preferidas de modo particular:

15 a) en una forma de realización particularmente preferida del polímero (A), se prepara el ácido graso dimérico a partir de ácido linoléico, linoleico y/u oleico, consiste en por lo menos 98 % en peso de moléculas diméricas, menos de 1,5 % en peso moléculas de trímeros y menos de 0,5 % en peso moléculas de monómeros y otros.

20 b) en otra forma de realización particularmente preferida del polímero (A), el poliéter que va a ser usado es polipropilenglicol o politetrahidrofurano y posee además un promedio aritmético de peso molecular de 800 a 1200 g/mol.

c) en otra forma de realización particularmente preferida del polímero (A) los componentes (a) y (b) son usados en una relación molar de 0,9/2,1 a 1,1/1,9.

d) en otra forma de realización particularmente preferida del polímero (A), este posee un número de ácido de < 5 mg de KOH/g.

25 e) en otra forma de realización particularmente preferida del polímero (A), este posee un promedio aritmético de peso molecular de 3000 a 4000 g/mol.

En una forma de realización muy particularmente preferida del polímero (A), todos los atributos indicados bajo a) a e) son realizados en combinación.

Componente (B):

30 Como componente (B) se usa por lo menos un poliéter de la fórmula estructural general (II)



en la que R es un radical alquilo C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>. El índice n es elegido en cada caso de modo que dicho poliéter posee un promedio aritmético de peso molecular de 250 a 3000 g/mol. De modo particularmente preferido posee un promedio aritmético de peso molecular de 1200 a 2400g/mol y de modo muy particularmente preferido de 1600 a 2200 g/mol.

35 En los poliéteres que van a ser usados de acuerdo con la invención, todos los n radicales R puede ser iguales. Así mismo, es posible también, que estén presentes diferentes tipos de radicales R. Preferiblemente todos los radicales R son iguales.

R es preferiblemente un radical alquileo C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub>. De modo particularmente preferido es un radical iso-propileno o tetrametileno.

40 De modo muy particularmente preferido el poliéter que va a ser usado es polipropilenglicol o politetrahidrofurano.

Componente (C):

Como componentes (C) se usan compuestos con por lo menos un grupo funcional con la capacidad de formar aniones y/o por lo menos un grupo aniónico, y por lo menos uno, en particular por lo menos dos, grupos funcionales capaces de reaccionar con isocianatos, en los que el componente (C) es diferente de los componentes (A) y (B).

Los grupos adecuados con capacidad de reaccionar con isocianatos son en particular grupos hidroxilo y grupos amino primarios y secundarios, preferiblemente son grupos hidroxilo.

Como grupos capaces de formar aniones entran en consideración sobre todo grupos carboxilo y ácido sulfónico. Estos grupos pueden ser neutralizados antes de la reacción, para impedir una reacción con los grupos isocianato.

- 5 Como compuestos que contienen por lo menos dos grupos capaces de reaccionar con isocianatos y por lo menos un grupo capaz de formar aniones, se usan preferiblemente aquellos elegidos de entre el grupo de ácidos dihidroxicarboxílicos, ácidos dihidroxisulfónicos, ácidos diaminocarboxílicos y ácidos diaminosulfónicos.

De modo particularmente preferido son adecuados por ejemplo ácido dihidroxipropiónico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dihidroxisuccínico, ácido dihidroxibenzoico, ácido alfa-delta-diaminovaleriano, ácido 3,4-diaminobenzoico, 10 ácido 2,4-diamino-toluenosulfónico-(5) o ácido 4,4'-diamino-di-feniletersulfónico. De modo particularmente preferido son adecuados también los polihidroxiácidos accesibles mediante oxidación de monosacáridos, por ejemplo ácido glucónico, ácidos sacérico, ácido múcico, ácido glucurónico y similares.

De modo muy particularmente preferido se usa ácido dimetilolpropiónico.

Componente (D):

- 15 Como componente (D) se usa por lo menos un poliisocianato.

Como poliisocianatos entran en consideración básicamente todos los poliisocianatos comunes y conocidos, usados en el campo de las lacas.

Son ejemplos de poliisocianatos adecuados, isoforondiisocianato (= 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetil-ciclohexano), 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)-ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)-ciclohexano, 1,2-diisocianatociclobutano, 1,3-diisocianatociclobutano, 1,2-diisocianatociclopentano, 1,3-diisocianatociclopentano, 1,2-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, 25 dicitohexilmetano-2,4'-diisocianato, dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, etilendiisocianato, trimetilhexanodiisocianato, heptametilendiisocianato o diisocianatos, derivados de ácidos grasos diméricos, como son distribuidos bajo la denominación comercial DDI 1410 de la compañía Henkel y descritos en los documentos WO 97/49745 y WO 97/49747, en particular 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentil-ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(2-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano o 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, m-tetrametilxilendiisocianato (=1,3-bis(2-isocianatoprop-2-il)-benzol) o toluilendiisocianato.

Pueden usarse también poliisocianatos que exhiben grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminoxadiazindiona, uretano, urea, carbodiimida y/o uretdiona.

Los poliisocianatos que exhiben grupos uretano son obtenidos por ejemplo mediante reacción de una parte de los grupos isocianato con polioles, como por ejemplo trimetilolpropano y glicerina. Preferiblemente se usan los poliisocianatos descritos previamente en detalle.

Preferiblemente se usan como poliisocianatos, los isocianatos saturados, de modo particularmente preferido los poliisocianatos son elegidos de entre el grupo de isoforondiisocianato y dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato, de modo muy particular se prefiere dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato.

40 Componente (E):

Para la fabricación del polímero de acuerdo con la invención, puede usarse así mismo por lo menos un mono- o diol, que es diferente de los componentes (A), (B) y (C).

Pueden usarse preferiblemente dioles alifáticos con un peso molecular de 62 a 500 g/mol.

Los dioles pueden ser compuestos cicloalifáticos, preferiblemente sin embargo acíclicos alifáticos, que como sustituyentes portan dos grupos hidroxilo.

Son ejemplos de dioles adecuados etilenglicol, neopentilglicol, 1,2,-propanodiol, 2,2,-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5,-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,2-ciclohexanodimetanol.

Componente (F):

El componente (F) es por lo menos un compuesto con más de dos grupos funcionales con capacidad de reaccionar con isocianatos, en los que el componente (F) es diferente de los componentes (A), (B) y (C).

Los compuestos adecuados con más de dos grupos funcionales, capaces de reaccionar con isocianatos pueden ser polioles con más de dos grupos hidroxilo.

- 5 Son ejemplos de polioles con más de dos grupos hidroxilo trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolhexano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol así como dipentaeritritol.

Otros compuestos adecuados con más de dos grupos funcionales capaces de reaccionar con isocianatos, son aquellos compuestos que portan tanto grupos amino como también grupos hidroxilo.

- 10 Un ejemplo particularmente adecuado de compuestos que portan tanto grupos amino como también grupos hidroxilo, es dietanolamina.

Preferiblemente se usa como componente (F), trimetilolpropano.

El polímero

- 15 El polímero de acuerdo con la invención es obtenido preferiblemente mediante reacción en una primera etapa, entre los componentes (A), (B), (C), (D) y dado el caso (E) hasta dar un producto intermedio que exhibe grupos isocianato. La reacción de los (A), (B), (C) y (D), y dado el caso (E) ocurre de acuerdo con los procedimientos bien conocidos de la química del poliuretano (véase por ejemplo Kunststoff-Handbuch, volumen 7: Polyurethane, editor de Dr. G.Oertel, editorial Carl Hanser, Múnich-Viena 1983) en el que la reacción de los componentes (A), (B), (C), (D) y dado el caso (E) preferiblemente no es ejecutada en pasos sino en una sola etapa.

- 20 La reacción puede ser ejecutada en ausencia de solvente, aunque preferiblemente es realizada en solventes que son inertes respecto a los grupos isocianato y son miscibles con agua. De manera ventajosa se usan solventes que, aparte de las propiedades descritas anteriormente, también disuelven bien el poliuretano fabricado y se separan fácilmente de mezclas acuosas. Son solventes particularmente bien adecuados acetona y metiletilcetona.

- 25 Las cantidades de los componentes (A), (B), (C), (D) y dado el caso (E) son elegidas de modo que la relación equivalente de los grupos isocianato del componente (D) y dado el caso (E) a la suma de los grupos OH de los componentes (A), (B), (C) y dado el caso (E) así como de los grupos reactivos del componente (C) es 2:1 a 1,05:1, preferiblemente 1,5:1 a 1,1:1.

- 30 El número de ácido del polímero de acuerdo con la invención puede ser modulado mediante elección y cantidad del componente (C). Preferiblemente se elige la cantidad de grupos capaces de formar aniones, de modo que el polímero de acuerdo con la invención exhibe un número de ácido de < 50 mg de KOH/g, preferiblemente 10 a 25 mg de KOH/g.

En tanto no se indique de otro modo, el número de ácido indica la cantidad de hidróxido de potasio en mg, que se consume para la neutralización de 1g del respectivo compuesto (DIN EN ISO 2114).

- 35 La reacción del producto intermedio que tiene grupos isocianato, formado a partir de (A), (B), (C), (D) y dado el caso (E), con un compuesto con más de dos grupos funcionales (F) capaces de reaccionar con isocianatos en una segunda etapa, es controlada preferiblemente mediante la estequiometría de los compuestos usados, de modo que ocurren alargamientos de cadena y dado el caso también ramificaciones de la molécula de polímero. En esta reacción tiene que respetarse de manera cuidadosa que no se obtengan productos entrecruzados (véase por ejemplo US-PS-4,423,179), es decir que el peso molecular de la resina de poliuretano constituida por los componentes (A) a (F) no esté por encima de 50000 (promedio aritmético). Por otro lado, el peso molecular tampoco debería ser inferior a 5000 (promedio aritmético).
- 40

- 45 La cantidad del componente (F) es elegida de modo que la relación equivalente de los grupos OH del componente (F) a los grupos isocianato del producto intermedio es 0,5:1 a 4:1, preferiblemente 0,75:1 a 3,5:1. Además, en la elección de la cantidad del componente (F) debe considerarse el peso molecular del producto intermedio y el peso molecular deseado de la resina de poliuretano. Es decir, si el peso molecular del producto intermedio es bajo y se desea un claro aumento del peso molecular, entonces la cantidad usada del componente (F) es menor que en el caso de un elevado peso molecular del producto intermedio, en el cual el componente (F) sirve principalmente para capturar grupos isocianato libres y con ello terminar la reacción.

- 50 Aparte de la construcción descrita de la resina de poliuretano, preferiblemente en etapas, a partir de los componentes (A) a (F), es posible también una reacción simultánea de todos los componentes (A) a (F), en los que sin embargo tiene que vigilarse de manera cuidadosa que se obtengan poliuretanos no entrecruzados.

De manera análoga a la construcción en etapas, también en la reacción simultánea de los componentes (A) a (F),

se elige la cantidad de los componentes individuales (A) a (F) de modo que la resina de poliuretano que surge exhibe un peso molecular de 5000 a 50000 (promedio aritmético).

5 Por regla general, las cantidades de los componentes (A) a (F) es elegida de modo que la relación equivalente de los grupos NCO del componente (D) y dado el caso (E) a la suma de los grupos reactivos frente a grupos NCO de los componentes (A), (B), (C) y dado el caso (E) así como los grupos reactivos del componente (C), es 2:1 a 1:2, preferiblemente 1,5:1 a 1:1,5.

El producto de reacción así obtenido puede exhibir aún grupos isocianato libres, que se hidrolizan en una dispersión en agua del producto de reacción. Para ello puede transferirse el producto de reacción, a una fase acuosa.

10 Ello puede suceder por ejemplo mediante dispersión en agua de la mezcla de reacción y separación por destilación de la parte orgánica de solvente que ebulle por regla general a menos de 100°C. De modo alternativo, puede añadirse agua a la mezcla de reacción y separar por destilación la fracción orgánica de solvente que ebulle por regla general a menos de 100°C.

15 Se entiende por fase acuosa al agua que puede contener también solvente orgánico. Como ejemplos de solventes que pueden estar presentes en el agua se mencionan hidrocarburos heterocíclicos, alifáticos o aromáticos, alcoholes mono o polivalentes, éteres, ésteres y cetonas, como por ejemplo N-metilpirrolidona, tolueno; xileno, butanol, etil- y butilglicol así como sus acetatos, butildiglicol, etilenglicoldibutiléter, etilenglicoldietiléter, dietilenglicoldimetiléter, ciclohexanona, metiletilcetona, acetona, isoforona o mezclas de ellos.

20 Dado el caso, por ejemplo para el caso en que el componente (C) contenga grupos capaces de formar aniones, antes de la transferencia a la fase acuosa puede ejecutarse una neutralización de los grupos capaces de formar aniones, para aumentar la solubilidad del polímero en agua. Una etapa de neutralización así, dado el caso necesario, puede ocurrir sea antes o después de la adición del componente (F). Preferiblemente la neutralización ocurre después de la adición del componente (F).

25 Para la neutralización dado el caso necesaria de los grupos aniónicos pueden usarse aminas terciarias, como por ejemplo trimetilamina, trietilamina, dimetilanolilina, dietilanolilina, trifetilamina y similares. Sin embargo la neutralización puede ser ejecutada también con otras bases orgánicas e inorgánicas conocidas, como por ejemplo hidróxido de sodio y de potasio y amoníaco.

De modo alternativo, puede ejecutarse la neutralización también mediante el uso de aminas, que portan otros grupos reactivos frente a los grupos isocianato. En este caso, pueden incorporarse los compuestos en la cadena de polímero.

30 Mediante la adición de agua puede ajustarse el contenido de sólidos de la dispersión de polímero obtenida después de la transferencia a la fase acuosa. Preferiblemente se ajusta el contenido de sólidos a 20 a 60 % en peso, de modo particularmente preferido 25 a 40 % en peso, de modo muy particularmente preferido a 30 a 38 % en peso.

35 Para la determinación del contenido de sólidos se aplica una muestra de un tamaño de 1g de la sustancia que va a ser examinada, sobre un plato metálico con un diámetro de 6 cm. Por medio de un gancho de oficina para papel curvo se distribuye el material, para materiales altamente viscosos se aplica adicionalmente 1ml de un solvente adecuado de fácil ebullición (por ejemplo butanol). El gancho de oficina para papel permanece sobre el plato metálico. Se seca entonces el material en un horno con circulación de aire, a 130°C por una hora. A partir del peso resultante, en relación con el peso inicial, después de la sustracción del peso del plato vacío y del gancho de oficina para papel, se tiene como resultado entonces el contenido de sólidos de la resina. Se realizan siempre determinaciones en duplicado.

40 La laca base de acuerdo con la invención

La presente invención se refiere además a una laca base acuosa pigmentada, que contiene por lo menos un polímero de acuerdo con la invención.

45 Se entiende por una laca base, una sustancia para recubrimiento intermedio, que da color, usada en el lacado de automóviles y en general en la industria del lacado. Esta es aplicada en general sobre un fondo base metálico o plástico tratado previamente con material de relleno o relleno base, algunas veces aplicado también directamente sobre la base plástica. También pueden servir como fondos de base los lacados viejos, que dado el caso tienen que ser tratados previamente todavía (por ejemplo mediante lija). Entretanto es en verdad común aplicar más de una capa de laca base. De acuerdo con ello, en tal caso, una primera capa de laca base representa la base para una segunda. Para proteger una capa de laca base en particular contra la influencia del ambiente, sobre ésta se aplica por lo menos aún una capa adicional de laca clara.

50 La suma de las fracciones porcentuales en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada, de todos

los polímeros de acuerdo con la invención es preferiblemente 0,5 a 30 % en peso, de modo particularmente preferido 1 a 20 % en peso y de modo muy particularmente preferido 1,5 a 15 % en peso o incluso 2 a 12 % en peso.

5 Si el contenido de polímero de acuerdo con la invención está por debajo de 0,5 % en peso, entonces dado el caso es posible que ya no se alcance un mejoramiento de la adherencia. Si el contenido es mayor a 30 % en peso, entonces en algunas circunstancias pueden presentarse desventajas, como por ejemplo una elevada adherencia de la película seca de laca base.

10 En una forma preferida de realización, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los polímeros de acuerdo con la invención es de 0,5 a 30 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada. Para el caso en que se usen formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todas las formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención es preferiblemente así mismo de 0,5 a 30 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada. De modo particularmente preferido, la laca base acuosa pigmentada contiene como polímero de acuerdo con la invención, exclusivamente formas de realización preferidas de los polímeros de acuerdo con la invención.

15 En una forma preferida de realización, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los polímeros de acuerdo con la invención es de 1 a 20 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada. Para el caso en que se usen formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todas las formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención, es preferiblemente así mismo 1 a 20 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada. De modo particularmente preferido la laca base acuosa pigmentada contiene como polímero de acuerdo con la invención, exclusivamente formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención.

20 En una forma de realización muy particularmente preferida, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los polímeros de acuerdo con la invención es de 1,5 a 15 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada. Para el caso en que se usen formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todas las formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención es preferiblemente así mismo de 1,5 a 15 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada. De modo particularmente preferido, la laca base acuosa pigmentada contiene como polímeros de acuerdo con la invención, exclusivamente formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención.

25 En una forma de realización así mismo muy particularmente preferida, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todos los polímeros de acuerdo con la invención es de 2 a 12 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada. Para el caso en que se usen formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención, la suma de las fracciones porcentuales en peso de todas las formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención, es preferiblemente así mismo de 2 a 12 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada. De modo particularmente preferido, la laca base acuosa pigmentada contiene como polímeros de acuerdo con la invención, exclusivamente formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención.

30 Como ejemplos de formas de realización de los productos de reacción de acuerdo con la invención, preferidas en este sentido, se mencionan las siguientes formas de realización particularmente preferidas:

35 a) en una forma de realización particularmente preferida del producto de reacción de acuerdo con la invención, se prepara el ácido graso dimérico a partir de ácidos linolénico, linoleico y/u oleico y consiste en por lo menos 98 % en peso de moléculas diméricas, menos de 1,5 % en peso de moléculas de trímeros y menos de 0,5 % en peso de moléculas de monómeros y otros productos secundarios.

b) en otra forma de realización particularmente preferida del polímero de acuerdo con la invención, el poliéter (I) que va a ser usado de acuerdo con la invención es polipropilenglicol o politetrahidrofurano y posee además un promedio aritmético de peso molecular de 800 a 1200 g/mol.

40 c) en otra forma de realización particularmente preferida del polímero de acuerdo con la invención, el poliéter (II) que va a ser usado de acuerdo con la invención es polipropilenglicol o politetrahidrofurano y posee además un promedio aritmético de peso molecular de 1800 a 2200 g/mol.

d) en otra forma de realización particularmente preferida del polímero de acuerdo con la invención, los componentes (a) y (b) son usados en una relación molar de 0,9/2,1 a 1,1/1,9.

e) en otra forma de realización particularmente preferida del polímero de acuerdo con la invención, este posee un

número de ácido de < 50 mg de KOH/g.

f) en otra forma de realización particularmente preferida del polímero de acuerdo con la invención, este posee un promedio aritmético de peso molecular de 5000 a 50000 g/mol.

5 Como otros ejemplos para formas preferidas de realización de los polímeros de acuerdo con la invención en este sentido, se mencionan aquellas en las cuales se realizan en combinación todos los atributos indicados bajo a) a f).

10 Las lacas base usadas de acuerdo con la invención contienen pigmentos colorantes y/o que dan efecto. Tales pigmentos colorantes y pigmentos que dan efecto son conocidos por los expertos y son descritos por ejemplo en Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 176 y 451. La cantidad de los pigmentos puede estar por ejemplo en el intervalo de 1 a 40 % en peso, preferiblemente 2 a 30 % en peso, de modo particularmente preferido 3 a 25 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada.

15 En el marco de la presente invención se prefieren lacas base, que como aglutinante contienen polímeros curables por vía física, térmica o térmica y con radiación actínica. En el marco de la presente invención se entiende por aglutinante la fracción no volátil de un agente de recubrimiento, sin pigmento y material de relleno, de acuerdo con la respectiva DIN EN ISO 4618 (versión alemana). De acuerdo con ello, son aglutinantes especiales por ejemplo también aditivos típicos de las lacas, el producto de reacción de acuerdo con la invención o agente de entrecruzamiento típico descrito en detalle posteriormente, también cuando la expresión a continuación es usada principalmente en referencia a determinados polímeros curables por vía física, térmica o térmica y con radiación actínica, por ejemplo determinadas resinas de poliuretano.

20 Aparte del polímero de acuerdo con la invención, las lacas base acuosas pigmentadas de acuerdo con la invención, contienen de modo particularmente preferido como aglutinante por lo menos otra resina (Z) de poliuretano, que es diferente de los polímeros de acuerdo con la invención.

Las lacas que contienen resina de poliuretano pueden ser curadas así mismo comúnmente de modo físico, térmico o térmico y con radiación actínica.

25 En el marco de la presente invención, el concepto "curado físico" significa la formación de una película mediante transferencia de solvente desde soluciones de polímero o dispersiones de polímero. Para ello, comúnmente aquí no se necesita un agente de entrecruzamiento.

30 En el marco de la presente invención, el concepto "curado térmico" significa el entrecruzamiento de una capa de laca iniciado por calor, en el cual se aplica en la laca que está como base, un agente de entrecruzamiento que está separado o también aglutinante que entrecruza consigo mismo. El agente de entrecruzamiento contiene grupos funcionales reactivos, que son complementarios con los grupos funcionales reactivos presentes en el aglutinante. Comúnmente, en el mundo de los expertos esto es denominado como entrecruzamiento externo. Si ya en las moléculas de aglutinantes están presentes los grupos funcionales reactivos complementarios o grupos funcionales autorreactivos, es decir grupos que reaccionan con grupos del mismo tipo, están presentes aglutinantes que entrecruzan consigo mismos. A partir del documento alemán DE 199 30 665 A1, página 7, fila 28 a página 9, fila 24 se conocen ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados y grupos funcionales autorreactivos.

40 En el marco de la presente invención se entiende por radiación actínica, la radiación electromagnética como infrarrojo cercano (NIR), radiación UV, en particular radiación UV, y radiación corpuscular como radiación de electrones. El curado mediante radiación UV es iniciado comúnmente mediante fotoiniciadores por radicales o catiónicos.

Si se aplican conjuntamente el curado térmico y el curado con luz actínica, se habla también de "curado dual".

En la presente invención se prefieren tanto lacas base, que son curables por vía física, como también aquellas que son curables por vía térmica o térmica y con radiación actínica, por consiguiente "curado dual".

45 Como lacas base que curan por vía térmica se prefieren aquellas que como aglutinante contienen una resina de poliuretano y como agente de entrecruzamiento contienen una resina de aminoplasto o un poliisocianato bloqueado o no bloqueado, preferiblemente una resina de aminoplasto. Entre las resinas de aminoplasto se prefieren las resinas de melamina.

50 La suma sobre la fracción porcentual, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada, de todos los agentes de entrecruzamiento, preferiblemente resina de aminoplasto y/o poliisocianato bloqueado y/o no bloqueado, en particular preferiblemente resina de melamina, es preferiblemente 1 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido 1,5 a 17,5 % en peso y de modo muy particularmente preferido 2 a 15 % en peso o

concretamente 2,5 a 10 % en peso.

La otra resina (Z) de poliuretano preferiblemente presente puede estar estabilizada de modo hidrofílico por vía iónica y/o no iónica. En formas preferidas de realización de la presente invención, la resina de poliuretano está estabilizada de modo hidrofílico por vía iónica. Las resinas de poliuretano preferidas son lineales o contienen ramificaciones. Puede ser una resina de poliuretano, en cuya presencia se polimerizaron monómeros olefínicamente insaturados. Al respecto, la resina de poliuretano puede estar presente, aparte del polímero procedente de la polimerización de los monómeros con insaturación olefínica, sin que éstos estén unidos mutuamente de modo covalente. Así mismo, la resina de poliuretano puede sin embargo también estar unida de modo covalente con el polímero procedente de la polimerización de los monómeros con insaturación olefínica. Los monómeros con insaturación olefínica son preferiblemente monómeros que tienen grupos acrilato y/o metacrilato. Así mismo, se prefiere usar los monómeros que tienen grupos acrilato y/o metacrilato en combinación con otros compuestos con insaturación olefínica, los cuales no contienen grupos acrilato o metacrilato. De modo particularmente preferido, como monómeros con insaturación olefínica, a la resina de poliuretano están unidos monómeros que tienen grupos acrilato o metacrilato, mediante lo cual surgen poliuretano(met)acrilatos. De modo muy particularmente preferido, la resina de poliuretano es un poliuretano(met)acrilato. La resina de poliuretano preferiblemente presente es curable por vía física, térmica o térmica y con radiación actínica. En particular es curable por vía térmica o térmica y con radiación actínica. De modo particularmente preferido la resina de poliuretano comprende grupos funcionales reactivos, mediante lo cual es posible un entrecruzamiento externo.

Las resinas de poliuretano saturadas o insaturadas adecuadas son descritas por ejemplo en

- el documento alemán de patente DE 199 14 896 A1, columna 1, filas 29 a 49 y columna 4, fila 23 a columna 11, fila 5,
- el documento alemán de patente DE 199 48 004 A1, página 4, fila 19 a página 13, fila 48,
- el documento europeo de patente EP 0 228 003 A1, página 3, fila 24 a página 5, fila 40,
- el documento europeo de patente EP 0 634 431 A1, página 3, fila 38 a página 8, fila 9, o
- el documento internacional de patente WO 92/15405, página 2, fila 35 a página 10, fila 32.

Para la fabricación de la resina de poliuretano se usan preferiblemente los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos-cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos-aromáticos y/o cicloalifáticoaromáticos conocidos por los expertos.

Como componentes de alcohol para la fabricación de la resina de poliuretano se usan preferiblemente los polioles así como dado el caso también monoalcoholes de alto peso molecular y bajo peso molecular, saturados e insaturados en cantidades secundarias, conocidos por los expertos. Como polioles de bajo peso molecular se usan en particular dioles y en cantidades secundarias trioles, para la introducción de ramificaciones. Son ejemplos de polioles de alto peso molecular adecuados los poliesterpolioles y/o polieterpolioles saturados o con insaturación olefínica. En particular se usan como polioles de alto peso molecular los poliesterpolioles, en particular aquellos con un promedio aritmético de peso molecular de 400 a 5000 g/mol.

Para la estabilización hidrofílica o sea para el aumento de la capacidad de dispersión en un medio acuoso, la resina de poliuretano preferiblemente presente puede contener determinados grupos iónicos y/o grupos que pueden ser transformados en grupos iónicos (grupos potencialmente iónicos). En el marco de la presente invención, tales resinas de poliuretano son denominadas como resinas de poliuretano estabilizadas de modo hidrofílico iónico. Así mismo pueden estar presentes grupos que modifican de modo hidrofílico no iónicos. Sin embargo, se prefieren los poliuretanos estabilizados de modo hidrofílico iónico. De modo más exacto, los grupos modificadores son

- grupos funcionales que pueden ser transformados en cationes mediante agentes neutralizantes y/o agentes de transformación en cuaternario, y/o grupos catiónicos (modificación catiónica)

o

-grupos funcionales que pueden ser transformados en aniones mediante agentes neutralizantes, y/o grupos aniónicos (modificación aniónica)

y/o

- grupos hidrofílicos no iónicos (modificación no iónica).

Como sabe el experto, los grupos funcionales para la modificación catiónica son por ejemplo grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios, grupos sulfuro secundarios y/o grupos fosfino terciarios, en particular grupos amino terciarios y grupos sulfuro secundarios (grupos funcionales que pueden ser transformados en grupos

catiónicos mediante agentes neutralizantes y/o agentes de transformación en cuaternario). Además, son de mencionar los grupos catiónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente, mediante uso de agentes neutralizantes y/o agentes de transformación en cuaternario conocidos por los expertos, como grupos amonio primarios, secundarios, terciarios y/o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios y/o grupos fosfonio cuaternarios, en particular grupos amonio cuaternarios y grupos sulfonio terciarios.

Los grupos funcionales para la modificación aniónica son como se sabe, por ejemplo grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico (grupos funcionales que pueden ser transformados en aniónicos, mediante agentes neutralizantes) así como grupos aniónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente, mediante uso de agentes neutralizantes conocidos por los expertos, como grupos carboxilato, sulfonato y/o fosfonato.

Los grupos funcionales para la modificación hidrofílica no iónica son preferiblemente grupos poli(oxalquileno), en particular grupos poli(oxietileno).

Las modificaciones hidrofílicas iónicas pueden ser introducidas en la resina de poliuretano mediante monómeros, que contienen los grupos (potencialmente) iónicos. Las modificaciones no iónicas son introducidas por ejemplo mediante la incorporación de polímeros de óxido de poli(etileno) como grupos laterales o terminales de la molécula de poliuretano. Las modificaciones hidrofílicas son introducidas por ejemplo mediante compuestos que contienen por lo menos un grupo reactivo con los grupos isocianato, preferiblemente por lo menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de la modificación iónica pueden usarse monómeros, que aparte de los grupos modificadores contienen por lo menos un grupo hidroxilo. Para la introducción de modificaciones no iónicas se usan preferiblemente los polieterdiores y/o alcoxipoli(oxalquilen)alcoholes, conocidos por los expertos.

La resina de poliuretano puede ser un polímero injerto. En particular es una resina de poliuretano injerta por medio de compuestos con insaturación olefínica, preferiblemente monómeros con insaturación olefínica. En este caso, el poliuretano está injerto por consiguiente por ejemplo con grupos laterales y/o cadenas laterales, que se basan en monómeros con insaturación olefínica. En particular son cadenas laterales, que se basan en poli(met)acrilatos. En el marco de la presente invención se denominan poli(met)acrilatos los polímeros o residuos de polímeros que comprenden monómeros que tienen grupos acrilato y/o metacrilato, preferiblemente consisten en monómeros que tienen grupos acrilato y/o metacrilato. Se entiende por cadenas laterales, que se basan en poli(met)acrilatos, las cadenas laterales que en la polimerización por injerto se construyen mediante uso de monómeros que tienen grupos (met)acrilato. Al respecto, en la polimerización por injerto, se usan preferiblemente más de 50 % molar, en particular más de 75 % molar, en particular 100 % molar, referido a la cantidad total de los monómeros usados en la polimerización por injerto, de monómeros que tienen grupos (met)acrilato.

Las cadenas laterales descritas son introducidas en el polímero preferiblemente después de la fabricación de una dispersión primaria de resina de poliuretano. En este caso, la resina de poliuretano presente en la dispersión primaria puede contener grupos laterales y/o terminales con insaturación olefínica, mediante los cuales entonces la polimerización por injerto transcurre con los compuestos con insaturación olefínica. La resina de poliuretano que va a ser injerta puede por consiguiente ser una resina de poliuretano (A) insaturado. La polimerización por injerto es entonces una polimerización por radicales de asociados de reacción con insaturación olefínica. También es posible por ejemplo, que los compuestos con insaturación olefínica usados para la polimerización por injerto contengan por lo menos un grupo hidroxilo. Entonces puede ocurrir también primero una unión de los compuestos con insaturación olefínica mediante estos grupos hidroxilo, por reacción con grupos isocianato libres, de la resina de poliuretano. Esta unión ocurre en lugar de o aparte de la reacción por radicales de los compuestos con insaturación olefínica, con los, dado el caso, presentes, grupos laterales y/o terminales con insaturación olefínica de la resina de poliuretano. Después de ello sigue entonces nuevamente la polimerización por injerto mediante polimerización por radicales, como se describió anteriormente. Se obtienen en cada caso resinas de poliuretano injertas con compuestos con insaturación olefínica, preferiblemente monómeros con insaturación olefínica.

Como compuestos con insaturación olefínica, con los cuales se injerta preferiblemente la resina de poliuretano, pueden usarse prácticamente todos los monómeros con insaturación olefínica y orgánicos, que pueden formar polímeros por radicales, que están a disposición del experto para este propósito. A modo de ejemplo se mencionan algunas clases preferidas de monómeros:

- Hidroxialquilésteres del ácido (met)acrílico u otros ácidos carboxílicos con insaturación etilénica alpha, beta,
- alquilésteres y/o cicloalquilésteres de ácido (met)acrílico con hasta 20 átomos de carbono en el radical alquilo,
- monómeros con insaturación etilénica, que contienen por lo menos un grupo ácido, en particular exactamente un grupo carboxilo, como por ejemplo ácido (met)acrílico,
- vinilésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alpha, con 5 a 18 átomos de carbono,

- productos de reacción de ácido (met)acrílico con el glicidiléster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alpha, con 5 a 18 átomos de carbono,

- otros monómeros con insaturación etilénica como olefinas (por ejemplo etileno), (met)acrilamidas, hidrocarburos vinilaromáticos (por ejemplo estireno), compuestos de vinilo como cloruro de vinilo y/o viniléteres como etilviniléter.

- 5 Preferiblemente se usan monómeros que tienen grupos (met)acrilato, de modo que las cadenas laterales injertadas son cadenas laterales a base de poli(met)acrilato.

10 Los grupos laterales y/o terminales con insaturación olefínica en la resina de poliuretano, mediante los cuales puede transcurrir la polimerización por injerto con los compuestos con insaturación olefínica, son introducidos en la resina de poliuretano preferiblemente mediante determinados monómeros. Estos monómeros determinados contienen, aparte de un grupo con insaturación olefínica, por ejemplo aún por lo menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato. Preferiblemente son grupos hidroxilo así como grupos amino primarios y secundarios. En particular se prefieren grupos hidroxilo.

15 Naturalmente, los monómeros descritos, mediante los cuales pueden introducirse en la resina de poliuretano los grupos laterales y/o terminales con insaturación olefínica, pueden ser usados también sin que la resina de poliuretano luego sea injerta adicionalmente con compuestos con insaturación olefínica. Sin embargo, se prefiere que la resina de poliuretano esté injerta con compuestos con insaturación olefínica.

20 La fabricación de la resina (Z) de poliuretano ocurre de acuerdo con métodos corrientes de la química de los polímeros. Al respecto se indica por ejemplo la polimerización de poliisocianatos y polioles hasta dar poliuretanos y la entonces, dado el caso, siguiente polimerización por injerto con compuestos con insaturación olefínica. Estos métodos son conocidos por los expertos y pueden ser adaptados individualmente. A modo de ejemplo se toman los procedimientos de fabricación y condiciones de reacción, del documento europeo de patente EP 0521 928 B1, página 2, fila 57 a página 8, fila 16.

25 La resina de poliuretano preferiblemente presente posee preferiblemente un promedio aritmético de peso molecular de 200 a 30000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 20000 g/mol. Posee además por ejemplo un número de hidroxilo de 0 a 250 mg de KOH/g, en particular sin embargo de 20 a 150 mg de KOH/g. El número de ácido de la resina de poliuretano está preferiblemente en 5 a 200 mg de KOH/g, en particular en 10 a 40 mg de KOH/g. El número de hidroxilo es determinado de acuerdo con DIN 53240, el número de ácido de acuerdo con DIN EN ISO 2114.

30 Se entienden por cuerpos sólidos que forman película a la fracción en peso no volátil de la laca base, sin pigmentos y dado el caso sin materiales de relleno. Los cuerpos sólidos que forman película se pueden determinar de la siguiente manera: a una muestra de la laca base acuosa pigmentada (aproximadamente 1 g) se añade una cantidad de 50 a 100 veces de tetrahidrofurano y entonces se agita por aproximadamente 10 minutos. A continuación se separan por filtración los pigmentos y dado el caso materiales de relleno insolubles, se enjuaga adicionalmente el residuo con poco THF y del filtrado así obtenido se elimina el THF en el evaporador rotativo. Se seca el residuo del filtrado por dos horas a 120°C y se pesa el cuerpo sólido resultante que forma película. El contenido de cuerpos sólidos que forman película en la laca base es preferiblemente de 10,5 - 12,0 % en peso

35 Preferiblemente, además está presente un espesante. Como espesantes son adecuados los espesantes inorgánicos del grupo de los silicatos de capas. Aparte de los espesantes inorgánicos, pueden usarse sin embargo también uno o varios espesantes orgánicos. Estos son elegidos preferiblemente de entre el grupo consistente en espesantes de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato, como por ejemplo el producto comercial Viscalex HV30 (Ciba, BASF) y espesantes de poliuretano, como por ejemplo el producto comercial DSX® 1550 de la compañía Cognis. Los espesantes usados son diferentes de los aglutinantes usados.

40 Además, la laca base acuosa pigmentada puede contener aún por lo menos un aditivo. Son ejemplos de tales aditivos las sales libres de residuo o esencialmente libres de residuo, que se descomponen térmicamente, resinas diferentes de resinas de poliuretano, curables por vía física, térmica y/o con radiación actínica como aglutinantes, otros agentes de entrecruzamiento, solventes orgánicos, diluyentes de reactivos, pigmentos transparentes, materiales de relleno, colorantes solubles de modo dispersomolecular, nanopartículas, agentes protectores contra la luz, antioxidantes, agentes de desaireación, emulsificantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, iniciadores de polimerización por radicales, promotores de adherencia, agentes de fluidez, sustancias auxiliares que forman película, agentes de control Sag (SCAs), agentes ignífugos, inhibidores de corrosión, ceras, agentes desecantes, biocidas y agentes de opacidad.

50 Los aditivos adecuados de los tipos mencionados anteriormente son conocidos por ejemplo de:

- el documento alemán de patente DE 199 48 004 A1, página 14, fila 4, a página 17, fila 5,

-el documento alemán de patente DE 100 43 405 C1, columna 5, párrafos [0031] a [0033],

Son usados en las cantidades comunes y conocidas.

5 El contenido de cuerpos sólidos de las lacas base usadas de acuerdo con la invención puede variar dependiendo de los requerimientos del caso individual. En primera línea, el contenido de cuerpos sólidos se orienta dependiendo de la viscosidad necesaria para la aplicación, en particular aplicación por atomización, de modo que puede ser ajustada por el experto, debido a su conocimiento general, dado el caso con ayuda de estudios menos orientados.

Preferiblemente el contenido de cuerpos sólidos de las lacas base está en 5 a 70 % en peso, de modo particularmente preferido en 8 a 60 % en peso y de modo muy particularmente preferido en 12 a 55 % en peso.

10 Se entiende por contenido de cuerpos sólidos la fracción en peso, que permanece como residuo bajo condiciones definidas por evaporación. En el presente documento se determinó el contenido de cuerpos sólidos del material de recubrimiento, de acuerdo con DIN EN ISO 3251. Para ello se evaporó el material de recubrimiento por 60 minutos a 130°C.

La fabricación de las lacas base usadas de acuerdo con la invención puede ocurrir usando los procedimientos de mezcla y agregados de mezcla comunes y conocidos para la fabricación de lacas base.

El procedimiento de acuerdo con la invención y la laca de varias capas de acuerdo con la invención

15 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de un lacado de varias capas, en el cual

se aplica sobre un sustrato una laca base acuosa pigmentada,

se forma una película de polímero a partir de la laca aplicada en el paso (1),

sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación

20 se cura la capa de laca base junto con la capa de laca clara,

el cual se caracteriza porque en el paso (1) se usa una laca base acuosa pigmentada, que contiene el polímero de acuerdo con la invención. Todas las realizaciones mencionadas previamente respecto al polímero de acuerdo con la invención y la laca base acuosa pigmentada, son válidas también para el uso de acuerdo con la invención. Esto es válido en particular también para todos los atributos preferidos, particularmente preferidos y muy particularmente preferidos.

25 El mencionado procedimiento es usado preferiblemente para la fabricación de lacas de varias capas que dan color, lacas de varias capas que dan efecto y lacas de varias capas que dan color y que dan efecto.

30 La aplicación de la laca base acuosa pigmentada usada de acuerdo con la invención ocurre comúnmente sobre sustratos de metal o plástico, tratados previamente con material de relleno o relleno base. Dado el caso puede aplicarse dicha laca base, también directamente sobre el fondo base de plástico.

Si debiera recubrirse un sustrato metálico, entonces éste es recubierto antes de la aplicación del relleno o relleno base, preferiblemente aún con un lacado de electroinmersión.

35 Si se recubre un sustrato plástico, entonces preferiblemente éste es tratado aun previamente antes de la aplicación del material de relleno o relleno base. Los procedimientos aplicados aquí para ello con la máxima frecuencia son el flameado, el tratamiento con plasma y la descarga Corona. Preferiblemente se usa el flameado.

40 La aplicación de la laca base acuosa pigmentada usada de acuerdo con la invención, sobre un sustrato metálico puede ocurrir en los espesores corrientes en el marco de la industria de los automóviles, en el intervalo de por ejemplo 5 a 100 micrómetros, preferiblemente 5 a 60 micrómetros. Al respecto se usan métodos de aplicación por atomización, como por ejemplo atomización con aire a presión, atomización sin aire, rotación elevada, aplicación de chisporroteo electrostático (ESTA), dado el caso asociado con aplicación por atomización en caliente como por ejemplo atomización en caliente con aire caliente.

45 Después de la aplicación de la laca base acuosa pigmentada, puede secarse ésta de acuerdo con métodos conocidos. Por ejemplo pueden aplicárseles aire (1K) a la laca base a temperatura ambiente por 1 a 60 minutos y a continuación de ello secarse preferiblemente a, dado el caso, temperaturas ligeramente elevadas de 30 a 80°C. En el marco de la presente invención, se entiende por aplicación de aire y secado, una evaporación de solventes orgánicos y/o agua, mediante lo cual se seca la laca, pero aún no se cura. O sea, aún no se forma la película de laca completamente entrecruzada.

Después se aplica una laca clara común en el mercado de acuerdo con métodos así mismo corrientes, en lo cual

los espesores de capa nuevamente están en los intervalos corrientes, por ejemplo 5 a 100 micrómetros.

Después de la aplicación de la laca clara, puede aplicarse a ésta aire a temperatura ambiente durante por ejemplo 1 a 60 minutos y dado el caso secarse. Entonces se cura la laca clara junto con la laca base pigmentada aplicada. Al respecto, tienen lugar por ejemplo reacciones de entrecruzamiento, mediante lo cual se produce un lacado en varias capas que da color y/o efecto de acuerdo con la invención, sobre un sustrato. El curado ocurre preferiblemente por vía térmica a temperaturas de 60 a 200°C. Como lacas base que curan por vía térmica se prefieren aquellas que como aglutinante adicional contienen una resina de poliuretano y como agente de entrecruzamiento una resina de aminoplasto o poliisocianato bloqueado o no bloqueado, preferiblemente una resina de aminoplasto. Entre las resinas de aminoplasto se prefieren resinas de melamina.

5 El recubrimiento de sustratos plásticos ocurre esencialmente de modo análogo al de los sustratos metálicos. Sin embargo, aquí se cura en general a temperaturas claramente inferiores de 30 a 90 °C. Por ello, se prefiere el uso de lacas claras de dos componentes. Además, preferiblemente se usan lacas base que como aglutinante contienen una resina de poliuretano, pero ningún agente de entrecruzamiento.

10 Con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención pueden lacarse sustratos metálicos y no metálicos, en particular sustratos plásticos, preferiblemente carrocerías de automóviles o partes de ellas.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser usado además para el lacado doble en el lacado del fabricante del equipo original. Por tal se entiende que, así mismo con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención, se laca por segunda vez un sustrato que había sido recubierto con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención.

20 La invención se refiere además a lacas de varias capas, que pueden ser producidas de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Estas lacas de varias capas deberían denominarse en lo sucesivo como lacas de varias capas de acuerdo con la invención.

Todas las realizaciones mencionadas previamente relacionadas con el polímero de acuerdo con la invención, de la laca base acuosa pigmentada y del procedimiento de acuerdo con la invención son válidas de modo correspondiente también para dicha laca de varias capas. Esto es válido en particular también para todos los atributos preferidos, particularmente preferidos y muy particularmente preferidos.

25 Preferiblemente las lacas de varias capas de acuerdo con la invención son lacas colorantes de varias capas, lacados que dan efecto, y lacados colorantes y que dan efecto.

Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de acuerdo con la invención, en el que dicho sustrato del paso (1) es una laca de varias capas, que tiene imperfecciones.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado además para la corrección de imperfecciones en lacas de varias capas. Como imperfecciones o errores en la película se denominan en general perturbaciones sobre y en el recubrimiento, que usualmente se nombran de acuerdo con su forma o su apariencia. El experto conoce una multiplicidad de tipos posibles de tales errores en la película. Por ejemplo, estos son descritos en Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 235, "Filmfehler".

Las lacas de varias capas fabricadas con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención pueden exhibir así mismo tales imperfecciones. Por ello, en una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el sustrato del paso (1) es una laca de varias capas de acuerdo con la invención, que exhibe imperfecciones.

40 Estas lacas de varias capas son fabricadas preferiblemente sobre carrocerías de automóviles o partes de ellas, con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención definido anteriormente, en el marco del lacado en serie de automóviles. Si tales imperfecciones se presentan directamente después de suceder el lacado del fabricante del equipo original, entonces éstas son corregidas directamente. Por ello se habla también de lacado de reparación de automóviles de fabricante del equipo original. Si se deben corregir sólo pequeñas imperfecciones, entonces no se repara la totalidad de la carrocería (lacado doble), sino sólo el denominado "punto". Este proceso es nombrado como "reparación puntual". Por ello, de modo particular se prefiere el uso del procedimiento de acuerdo con la invención para la corrección de errores en lacado de reparación de automóviles, de lacas de varias capas en el fabricante del equipo original, de acuerdo con la invención.

45 Al respecto, la laca base acuosa usada en el paso (1) del procedimiento de acuerdo con la invención para la corrección de imperfecciones, puede ser la misma que la usada en el procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación del lacado de varias capas de acuerdo con la invención. Sin embargo, la laca base usada puede ser parte de un sistema mixto para el ajuste de matices de color, que es usado frecuentemente en el ámbito de la reparación de autos.

Las realizaciones mencionadas previamente, relacionadas con el polímero de acuerdo con la invención y la laca base acuosa pigmentada, son válidas también para el uso que existe cuando se habla del procedimiento de acuerdo con la invención para la corrección de imperfecciones sobre un lacado de varias capas. Esto es válido en particular también para todos los atributos preferidos, particularmente preferidos y muy particularmente preferidos.

5 Además, se prefiere que las lacas de varias capas de acuerdo con la invención que van a ser corregidas sean lacas colorantes de varias capas, lacados que dan efecto y, lacados colorantes y que dan efecto.

Las imperfecciones descritas anteriormente sobre la laca de varias capas de acuerdo con la invención son corregidas con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención descrito anteriormente. Para ello, la superficie de la laca de varias capas que va a ser corregida puede primero ser facetada. A continuación ocurre la aplicación de la laca base acuosa pigmentada, sobre la imperfección en el lacado original, mediante pulverización neumática. Después de la aplicación de la laca base acuosa pigmentada, puede secarse ésta de acuerdo con métodos conocidos. Por ejemplo puede secarse la laca base a temperatura ambiente por 1 a 60 minutos y a continuación de ello, dado el caso, secarse a temperaturas ligeramente elevadas de 30 a 80°C. En el marco de la presente invención, por aplicación de aire y secado se entiende una evaporación de solventes orgánicos y/o agua, con lo cual la laca aún no está curada completamente.

A continuación se aplica una laca clara común en el mercado, de acuerdo así mismo con métodos corrientes. Después de la aplicación de la laca clara, puede aplicarse sobre ésta aire a temperatura ambiente durante por ejemplo 1 a 60 minutos y dado el caso secarse. Entonces se cura la laca clara junto con la laca base pigmentada aplicada.

20 En la así denominada calcinación a baja temperatura, el curado ocurre preferiblemente a temperaturas de 20 a 90°C. Aquí se usan preferiblemente lacas claras de dos componentes.

En la así denominada calcinación a alta temperatura, el curado ocurre preferiblemente a temperaturas de 130 a 150°C. Aquí se usan tanto lacas claras de un componente, como también de dos componentes.

25 Otro aspecto de la presente invención es el uso del polímero de acuerdo con la invención en lacas base acuosas pigmentadas, para el mejoramiento de la adherencia. Se entiende por ello el mejoramiento de la adherencia respecto a tales lacas base acuosas pigmentadas, que no contienen polímero de acuerdo con la invención.

El polímero de acuerdo con la invención puede ser usado para el mejoramiento de la adherencia, en el lacado de sustratos metálicos y plásticos. Así mismo, se usa en el lacado de reparación de autos. Con lacado de reparación de autos se indica tanto el lacado de reparación de automóviles hecho por el fabricante del equipo original, como también lacado de reparación de automóviles que tiene lugar por ejemplo en un taller.

30 Si dichas lacas base pigmentadas acuosas son usadas en el lacado de sustratos metálicos y plásticos, entonces el uso del polímero de acuerdo con la invención conduce en particular a un mejoramiento de la adherencia entre la capa de laca base y la capa de laca clara que limita inmediatamente con ella. El polímero de acuerdo con la invención es usado por ello preferiblemente para el mejoramiento de la adherencia entre las capas de laca base y laca clara, en el lacado de sustratos metálicos y plásticos.

35 Si se usan dichas lacas base acuosas pigmentadas en el lacado de reparación de autos, entonces el uso del polímero de acuerdo con la invención conduce en particular a un mejoramiento de la adherencia entre la laca base y el primer lacado. Por ello, así mismo, el polímero de acuerdo con la invención es usado preferiblemente para el mejoramiento de la adherencia entre la laca base y el primer lacado en el lacado de reparación de autos, de modo particularmente preferido en el lacado de reparación de automóviles hecho por el fabricante del equipo original.

40 Una pérdida de adherencia se manifiesta en que, por acción de golpes de piedra en lacados de reparación envejecidos (la exposición a condiciones atmosféricas), tienen lugar separaciones de escamas. En la limpieza de la carrocería por medio de aparatos con chorros de vapor hoy comunes en muchos sitios, entonces una pequeña descamación provocada por un golpe de piedra tal, puede conducir a un desprendimiento de gran superficie de la película de laca. En particular están involucrados colores altamente cromáticos, que exhiben un elevado contenido de pigmento en la capa de laca base.

A continuación se aclara la invención, mediante ejemplos.

### Ejemplos

Especificación de determinados componentes y métodos de medición usados

50 Ácidos grasos diméricos:

Los ácidos grasos diméricos usados contienen menos de 1,5 % en peso de moléculas de trímeros, 98 % en peso

de moléculas de dímeros y menos de 0,3 % en peso de ácido graso (monómero). Son fabricados sobre la base de ácidos linoléico, linoleico y oleico (Pripol<sup>MR</sup>1012-LQ-(GD) (compañía Croda).

Determinación del promedio aritmético de peso molecular:

5 El promedio aritmético de peso molecular fue determinado por medio de ósmosis bajo presión de vapor. Fue medido con un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, compañía Knauer) sobre series de concentración del componente que va a ser estudiado, en tolueno a 50°C con benzofenona como sustancia estándar para la determinación de la constante experimental de calibración del aparato de medición usado (de acuerdo con E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", editorial Akademie, Berlín, pp. 47 - 54, 1982, en el que allí como sustancia de calibración se usó bencilo).

10 Fabricación del prepolímero PP1 de poliéster

15 En un reactor de acero inoxidable de 4 litros, equipado con agitador de ancla, termómetro, enfriador, termómetro para la medición de temperatura de cabeza y separador de agua se calientan 2 mol de PolyTHF1000, 579,3 g de ácidos grasos dimerizados (Pripol @ 1012, compañía Uniqema), (1 mol) y 51 g de ciclohexano a 100°C. Se calienta de nuevo lentamente hasta que inicia la condensación. A una temperatura máxima de cabeza de 85°C se calienta entonces nuevamente en pasos hasta 220°C. El progreso de la reacción es seguido mediante la determinación del número de ácido. Una vez se ha alcanzado un número de ácido de  $\leq 3$  mg de KOH/g, se separa por destilación al vacío el ciclohexano aún presente. Se obtiene una resina pastosa, con una viscosidad de 4500 - 5800 mPas (medida a 23°C con un viscosímetro rotativo de la compañía Brookfield, tipo CAP 2000+, aguja 3, rata de cizallamiento:  $1333 \text{ s}^{-1}$ )

20 El peso molecular calculado del prepolímero de poliéster fue de 2399 g/mol y exhibía una funcionalidad OH de 2.

Datos experimentales:

Mn: 2200 g/mol

Viscosidad: 5549 mPas (medida a 23°C con un viscosímetro rotativo de la compañía Brookfield, tipo CAP 2000+, aguja 3, rata de cizallamiento:  $1333 \text{ s}^{-1}$ )

25 Fabricación del prepolímero PP2 de poliéster

30 El poliesterpoliol PP2 lineal fue preparado de manera análoga a PP1 a partir de ácidos grasos dimerizados (Pripol @ 1012, compañía Uniqema), ácido isoftálico (compañía BP Chemicals) y hexano-1,6-diol (compañía BASF SE) (relación en peso de las sustancias de partida: dímeros de ácido graso a ácido isoftálico a hexano-1,6-diol = 54,00 : 30,02 : 15,98) y exhibía un número de hidroxilo de 73 mg de KOH / g de fracción seca y un promedio aritmético (calculado) de peso molecular de 1379 g/mol con una funcionalidad OH de 2,0

Datos experimentales:

Mn: 1250 g/mol

Viscosidad: 632 mPas (medida a 23°C con un viscosímetro rotativo de la compañía Brookfield, tipo CAP 2000+, aguja 3, rata de cizallamiento:  $10000 \text{ s}^{-1}$ )

35 Fabricación del prepolímero de poliéster PP3

De manera análoga a PP1, se prepara un prepolímero de poliéster lineal. De aquí en adelante se intercambia hexanodiol molarmente por una mezcla equimolar de neopentilglicol y hexanodiol. Se obtiene una resina de poliéster lineal con un promedio aritmético de peso molecular de 1349 g/mol con una funcionalidad OH de 2,0

Datos experimentales:

40 Mn: 1320 g/mol

Viscosidad: 430 mPas (medida a 23°C con un viscosímetro rotativo de la compañía Brookfield, tipo CAP 2000+, aguja 3, rata de cizallamiento:  $10000 \text{ s}^{-1}$ )

Preparación de los poliuretanos PU1 a PU4

45 En un reactor de acero inoxidable de 4 L, equipado con agitador, enfriador de reflujo y termómetro se sintetiza la dispersión de poliuretano de acuerdo con un procedimiento modificado de acetona.

Para ello se añaden conjuntamente los componentes A1 - A7 en las cantidades indicadas en la tabla 1 junto con

metiletilcetona y se llevan a reacción a 80 - 82°C bajo agitación.

Se controla la reacción mediante titulación del contenido de isocianato con dibutilamina de acuerdo con DIN EN ISO 3251. Si el contenido de isocianato es constante y se ha alcanzado un contenido de isocianato de 0,8 - 1,2%, respecto a la solución presente, se añade un exceso molar de 115% de trimetilolpropano, referido a la cantidad de NCO libre medido ( $n[\text{NCO-prepolímero}]/n[\text{trimetilolpropano}]=1,15$ ).

5 Continúa la síntesis hasta que el contenido de NCO ha alcanzado un valor inferior a 0,3%, referido a la solución. La viscosidad es entonces de 1200 - 1400 m.Pas (en mezcla 1:1 con N-etil-2-pirrolidona, placa/cono, CAP 03, 5000/s, 23°C).

Con un exceso de butanol se dejan entonces reaccionar por 3 horas el isocianato remanente a 80 - 82°C.

10 Para la neutralización se añade entonces una mezcla de dietanolamina y agua, de modo que se neutralizan las funciones carboxilo hasta aproximadamente 65 - 70%.

Después de otros 30 minutos se añade agua totalmente desmineralizada para alcanzar un contenido de sólidos (sin metiletilcetona) de aproximadamente 28-30%. Se separa por destilación al vacío entonces la metiletilcetona, se ajusta la resina entonces a un contenido de sólidos de acuerdo con la tabla 2. Al PU1 se añade a continuación 18 % en peso de Pluriol P900 como cosolvente.

Tabla 1: componentes para la preparación de los poliuretanos

Componente	Partes en peso			
	PU1	PU2	PU3	PU4
(A1) Acido dimetilolpropiónico	108,9	109,5	113,1	109,0
(A2) Diciclohexilmetano-4,4'- diisocianato	587,7	747,4		607,0
(A3) Isoforondiisocianato			534,8	
(A4) Neopentilglicol	22,6	79,5	36,7	35,3
(A5) PolyTHF 2000		1423,9	873,3	841,2
(A6) PP1			822,3	841,2
(A7) PP2	1218,7			
(B1) Trimetilolpropano	56,6	86,0	66,6	64,2
(B2) Dietanolamina	54,8	53,66	53,3	51,37

Al respecto, los Ejemplos PU3 y PU4 son dispersiones de polímeros de acuerdo con la invención y los Ejemplos PU1 y PU2 son ejemplos de comparación.

20 En la tabla 2 se indican parámetros de las dispersiones individuales.

Tabla 2: parámetros de los poliuretanos

Componente	Partes en peso			
	PU1	PU2	PU3 (de acuerdo con la invención)	PU4 (de acuerdo con la invención)
Mn / g/mol	35703	29791	38131	37437
Número de ácido	24,6	18,8	19,4	18,6
Contenido de sólidos / %	30,0	30,5	34,4	34,7

#### Preparación del poliuretano PU5

25 De manera análoga a la preparación de los poliuretanos PU1 a PU4, para la preparación del poliuretano PU5 se llevan a reacción 1227 g del poliéster PP3, 106,80 g de ácido dimetilolpropiónico, 17,51 g de neopentilglicol, 539 g

de tetrametilxililendiisocianato, a un contenido de sólidos de 60% en metiletilcetona. Una vez se ha alcanzado un contenido de NCO de 1,0 -1,25%, se agregan 90 g de trimetilolpropano. Tan pronto se alcanza una viscosidad de 300 - 380 mPa.s (diluido con N-etilpirrolidona en la relación 10:6) medida con un viscosímetro de cono y placa Brookfield CAP 03 a 10000/s, se deja reaccionar con un exceso de butilglicol el isocianato eventualmente presente.

- 5 Después de ello se separa completamente por destilación la metiletilcetona. Se añade dimetiletanolamina hasta un grado de neutralización de 85%. Con butilglicol adicional se ajusta entonces a un contenido de sólidos de 60%.

Fabricación de la laca mixta

- 10 Para la fabricación de la laca mixta se añaden conjuntamente primero los componentes A1 y A2 de acuerdo con la tabla 3 y se mezcla. Después de obtener una mezcla homogénea se añaden bajo agitación los componentes B1 a B4 en el orden indicado.

Tabla 3: componentes para la fabricación de la laca mixta

Componente	Partes en peso
(A1) Agua	300
(A2) Silicato en capas (Laponite RD)	10
(B1) Composición de poliuretano-aglutinante (25 % de cuerpos sólidos, 5% de Pluriol P900, 70 % de agua)	228
(B2) Espesante de acrilato	1
(B3) Dimetiletanolamina	2
(B4) Agua	450

Fabricación de las lacas base acuosas

- 15 Para la fabricación de las lacas base acuosas se añadieron conjuntamente los componentes listados en la tabla 4 y se molieron en un molino de perlas de laboratorio, hasta una finura de grano de acuerdo con Hegmann de < 5 micrómetros.

A continuación se añadieron a las respectivas lacas base acuosas, en cada caso 140 partes en peso de la laca mixta.

Tabla 4: componentes para la fabricación de las lacas base acuosas

Componente	Partes en peso			
	E1	E2	E3 (de acuerdo con la invención)	E4 (de acuerdo con la invención)
PU5	10	10	10	10
PU1	47			
PU2		46,2		
PU3			41,0	
PU4				40,6
Agua totalmente desmineralizada	13,9	14,6	19,8	20,3
Espesante de poliuretano	0,14	0,14	0,14	0,14
Verde Heliogen L9361	25	25	25	25
Agente humectante a base de un diol insaturado	4	4	4	4

20

Fabricación de lacas de varias capas y estudio técnico de aplicación de las lacas de varias capas

Las lacas base E1 a E4 obtenidas son aplicadas en cada caso con un espesor de capa de 10 - 12 µm sobre un

## ES 2 673 605 T3

tablero recubierto KTL (Cathoguard 500 negro, compañía BASF Coatings GmbH) con 2,5 ciclos de atomización; al respecto, después de cada ciclo de atomización se espera hasta que la laca base está seca opaca. A continuación se aplica una laca clara de la marca Glasurit común en el mercado, después se aplica aire por otros 15 minutos a temperatura ambiente y entonces se seca por 30 minutos a 60°C en el horno de circulación forzada.

- 5 Los tableros son almacenados entonces por 7 días a temperatura ambiente, después son almacenados por 5 días a 80°C en el horno.

Las chapas almacenadas son rasguñadas por medio de un buril para rasguñar (por ejemplo Erichsen modelo 463), equipado con una cuchilla de 0,5 mm, sobre una longitud de 50 - 60 mm, por 2 veces en un ángulo de 90° en forma mutuamente transversal, hasta la chapa. Se fijan entonces las chapas de modo que la cruz rasguñada se ubica en el centro, bajo una abertura circular con un diámetro de 40 mm.

- 10

A una temperatura de agua de 50 +/- 5° y una presión de 120 bar así como una separación de 100 +/- 3mm se hace oscilar el chorro de agua dentro de 30 seg, 30 veces sobre la abertura. A continuación se evalúa la fracción relativa de la descamación. En la tabla 4 se indican los resultados.

	E1	E2	E3 (de acuerdo con la invención)	E4 (de acuerdo con la invención)
Desprendimiento en %	>95	80	20	<5

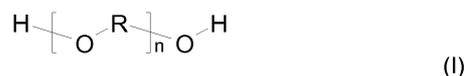
## REIVINDICACIONES

1. Polímero, que puede ser fabricado mediante reacción de

(A) por lo menos un polímero, que puede ser fabricado por reacción de

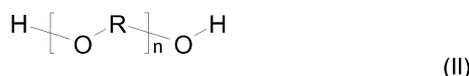
(a) ácidos grasos diméricos con

5 (b) por lo menos un poliéter de la fórmula estructural general (I)



10 en la que R es un radical alquileo  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_6$  y n es elegido de manera correspondiente de modo que dicho poliéter posee un promedio aritmético de peso molecular de 450 a 2200 g/mol, se usan los componentes (a) y (b) en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,3/1,7 y el polímero resultante posee un promedio aritmético de peso molecular de 1500 a 5000 g/mol y un número ácido < 10 mg de KOH/g,

(B) por lo menos un poliéter de la fórmula estructural general (II)



en la que R es un radical alquileo  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_6$  y n es elegido de manera correspondiente que el mencionado poliéter posee un promedio aritmético de peso molecular de 250 a 3000 g/mol,

15 (C) por lo menos un compuesto con por lo menos un grupo funcional que tiene la capacidad para la formación de aniones y/o por lo menos un grupo aniónico, y por lo menos uno, en particular por lo menos dos grupos funcionales que tienen la capacidad de reaccionar con isocianatos, en los que el compuesto es diferente de (A) y (B),

(D) por lo menos un poliisocianato, y

(E) dado el caso por lo menos un mono- o diol, el cual es diferente de (A), (B) y (C),

20 (F) por lo menos un compuesto con más de dos grupos funcionales que tiene la capacidad de reaccionar con isocianatos, en los que el compuesto es diferente de (A), (B) y (C), y dado el caso neutralización de los grupos del componente (C) que tienen la capacidad de formar aniones.

25 2. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque los ácidos grasos diméricos usados consisten en por lo menos 90 % en peso de moléculas diméricas, menos de 5 % en peso de moléculas de trímeros y menos de 5 % en peso de moléculas de monómeros y otros productos secundarios.

3. Polímero de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el dicho poliéter de la fórmula estructural general (I) es polipropilenglicol o es politetrahidrofurano y este posee además un promedio aritmético de peso molecular de 800 a 1200 g/mol.

30 4. Polímero de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el dicho poliéter de la fórmula estructural general (II) es polipropilenglicol o es politetrahidrofurano y este posee además un promedio aritmético de peso molecular de 1800 a 2200 g/mol.

5. Polímero de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los componentes (a) y (b) son usados en una relación molar de 0,9/2,1 a 1,1/1,9.

35 6. Polímero de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque este posee un promedio aritmético de peso molecular de 5000 a 50000 g/mol.

7. Polímero de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque este posee un número de ácido de < 50 mg de KOH/g.

8. Laca base acuosa pigmentada, caracterizada porque contiene por lo menos un polímero de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 7.

40 9. Laca base acuosa pigmentada de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque la suma sobre la fracción porcentual en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada, de todos los polímeros de acuerdo con la invención es de 0,1 a 30 % en peso.

10. Laca base acuosa pigmentada de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, caracterizada porque como otro aglutinante contiene por lo menos otra resina de poliuretano, que es diferente a los polímeros de acuerdo con la invención.
- 5 11. Uso de un polímero de acuerdo con la reivindicación 1 en lacas base acuosas pigmentadas, para el mejoramiento de la adherencia.
12. Procedimiento para la fabricación de un lacado de varias capas, en el cual
- (1) se aplica sobre un sustrato una laca base acuosa pigmentada,
- (2) a partir de la laca aplicada en el paso (1) se forma una película de polímero,
- (3) sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación
- 10 (4) se cura la capa de laca base junto con la capa de laca clara
- caracterizado porque en el paso (1) se usa una laca base acuosa pigmentada de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 8 a 10.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque el dicho sustrato del paso (1) es una laca de varias capas, que tiene imperfecciones.
- 15 14. Laca de varias capas, que puede ser fabricada de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 12.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque la dicha laca de varias capas, que tiene imperfecciones, es aquella de acuerdo con la reivindicación 14.