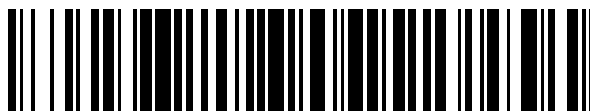


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 850**

51 Int. Cl.:

C08F 26/02 (2006.01)

C08L 23/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2015 PCT/EP2015/056555**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15176854**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2015 E 15741845 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3145964**

54 Título: **Adhesivo para composiciones de recubrimiento acuosas**

30 Prioridad:

20.05.2014 EP 14169112

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

22.11.2018

73 Titular/es:

BASF COATINGS GMBH (100.0%)

Glasuritstrasse 1

48165 Münster, DE

72 Inventor/es:

**CORTEN, CATHRIN;
ANDERSEN, AUDREE;
SAEDLER, MARKUS;
BOSHE-PLOIS, STEFANIE;
FÖLLING, FREDERIK y
MISSKE, ANDREA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 690 850 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

Adhesivo para composiciones de recubrimiento acuosas

- La presente invención se refiere a un copolímero obtenible por copolimerización a partir de al menos tres monómeros etilénicamente insaturados diferentes entre sí, teniendo el copolímero al menos tres unidades
- 5 estructurales diferentes (S1) y (S2) y (S3), un uso de este copolímero como aditivo que imparte adhesión, una composición de recubrimiento acuosa, una composición de recubrimiento acuosa que comprende al menos un pigmento (A1), al menos un pigmento (B) y al menos un copolímero según la invención como aditivo que imparte adhesión como componente (C) y procesos para recubrir al menos parcialmente un sustrato con una capa de laca base y al menos parcialmente recubrir un sustrato con un recubrimiento de múltiples capas.
- 10 Los plásticos han prevalecido en el contexto de la pintura de vehículos como materiales para piezas de vehículos, piezas de accesorios de vehículos y accesorios para vehículos tanto en interiores como en exteriores. Los plásticos así como otros materiales por motivos decorativos (por ejemplo, coloreado) y/o debido a la conveniencia técnica (por ejemplo, resistencia a la luz y a la intemperie) se recubren con composiciones de recubrimiento apropiadas y así simultáneamente se pintan. Un requisito previo importante para un recubrimiento de alta calidad es su adhesión al
- 15 sustrato o a la capa subyacente, en particular a la superficie del sustrato subyacente. Es bien sabido que, especialmente con el recubrimiento, o con el recubrimiento de plásticos, pueden ocurrir grandes problemas de adherencia al sustrato plástico. Con el fin de lograr una adhesión aceptable del recubrimiento con respecto al sustrato, dichos plásticos se someten habitualmente a un pretratamiento activador de la superficie. Los procedimientos más comúnmente usados son el tratamiento con flameado, plasma y descarga en corona.
- 20 También se conoce el uso de compuestos que mejoran la adhesión o que promueven la adhesión, en particular poliolefinas cloradas, para mejorar la adhesión. Sin embargo, el uso de tales poliolefinas cloradas es muy cuestionable desde un punto de vista ecológico y, por lo tanto, desventajoso.
- El uso de tales compuestos que promueven la adhesión se lleva a cabo generalmente aplicando una capa de imprimación, que contiene los compuestos que promueven la adhesión (imprimación adhesiva) en una operación de
- 25 recubrimiento por separado antes del recubrimiento real sobre el sustrato de plástico. Cuando se usan composiciones de recubrimiento acuosas para recubrir sustratos de plástico, que son cada vez más frecuentes en el recubrimiento de plásticos desde un punto de vista ecológico, los problemas de adherencia entre el sustrato de plástico y el recubrimiento son en particular usualmente pronunciados.
- Particularmente problemático es el recubrimiento de poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, polipropileno
- 30 modificado con copolímeros de etileno-propileno-dieno (PP-EPDM) o polipropileno modificado con copolímeros de etileno-butileno-dieno (PP-EBDM) y policarbonato modificado con tereftalato de polibutadieno (PC PBT) y poliuretano (PUR-RIM) como sustratos de plástico por recubrir. En particular, los sustratos hechos de o basados en PP-EPDM pueden recubrirse normalmente solo después de un pretratamiento de la superficie del sustrato mediante flameado y posterior aplicación de una imprimación de adhesión a la superficie del sustrato así tratada previamente.
- 35 Una desventaja de este procedimiento convencional es que es necesario, especialmente en el caso de sustratos hechos de o a base de PP-EPDM, antes del recubrimiento real, mediante el cual se logra el efecto decorativo y/o técnico, una imprimación adhesiva sobre la superficie del sustrato aplicando y/o realizando un pretratamiento. Para este propósito, se requiere un paso de proceso separado en cada caso, pero por razones económicas, en particular debido a un mayor tiempo y coste, no es deseable.
- 40 Por lo tanto, existe la necesidad de una composición de recubrimiento acuosa adecuada para producir una capa de recubrimiento base sobre la superficie de un sustrato, en particular un sustrato plástico, que también tenga una buena adhesión de la capa de base a la superficie subyacente del sustrato y, si es apropiado, también a una capa opcional transparente sin un recubrimiento previo del sustrato con una imprimación de adhesión y/o sin pretratamiento del sustrato permite, y también es al menos igualmente adecuada para lograr el efecto decorativo y/o
- 45 técnico deseado, que se puede lograr con composiciones de recubrimiento convencionales. Además, existe la necesidad de tales composiciones de recubrimiento que hagan posible prescindir del uso de poliolefinas cloradas como compuestos que promueven la adhesión.
- Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento para recubrir al menos parcialmente un sustrato, preferiblemente un sustrato con base en al menos un plástico tal como PP-EPDM,
- 50 con una capa de recubrimiento base, que es superior a las composiciones de recubrimiento conocidas de la técnica anterior sobre las que tiene ventajas. En particular, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de recubrimiento tal que permita un proceso de recubrimiento más ecológico y económico que las composiciones de recubrimiento convencionales empleadas, esto es, que en particular permita prescindir del uso de composiciones de recubrimiento a base de disolventes, pero con la que, sin embargo, se pueda conseguir una
- 55 adherencia al menos igual y en particular mejorada a la superficie del sustrato subyacente y dado el caso a una capa adicional dado el caso superpuesta, pero con la cual, sin embargo, se puede lograr la adherencia al menos igual y, en particular, mejorada a la superficie del sustrato subyacente y posiblemente también a una capa adicional dado el caso superpuesta sin tener que llevar a cabo un recubrimiento previo del sustrato con una imprimación de adhesión

y/o sin tener que recurrir al uso de poliolefinas cloradas como compuestos que promueven la adhesión y/o sin tener que llevar a cabo un pretratamiento del sustrato.

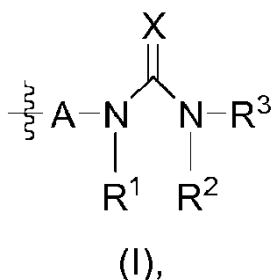
Este objetivo se consigue mediante lo reivindicado en los objetos de las reivindicaciones y lo descrito en la siguiente descripción de las realizaciones preferidas de estos objetos.

- 5 Un primer objeto de la presente invención es, por lo tanto, un copolímero que se puede obtener por copolimerización de al menos tres monómeros etilénicamente insaturados, cada uno diferente del otro, caracterizado por que

el copolímero tiene al menos tres unidades estructurales mutuamente diferentes (S1) y (S2) y (S3), en donde

cada unidad estructural (S1) tiene al menos un grupo alquilo ramificado que tiene al menos 11, preferiblemente al menos 13, átomos de carbono,

- 10 cada unidad estructural (S2) tiene al menos un grupo urea de fórmula general (I) unido a través de un grupo alquileo C₁₋₁₀



en la que

X es O o S, preferiblemente O,

- 15 A es un grupo alquileo C₁₋₁₀ y

R¹, R² y R³ cada uno independientemente el uno del otro son H o un radical alquilo C₁₋₁₀ o

R¹ y R² juntos representan - (CR⁴R⁵)_n- y R³ tiene uno de los significados anteriores, en donde R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente H o un radical alquilo C₁₋₆ y el parámetro n es un número entero en el intervalo de 2 a 5, preferiblemente 2 o 3,

- 20 y cada unidad estructural (S3) tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino y grupos epóxido y mezclas de los mismos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en grupos carboxilo y grupos hidroxilo y mezclas de los mismos.

Otro objeto de la presente invención es el uso de este copolímero según la invención como aditivo promotor de la adhesión en una composición de recubrimiento acuosa que es adecuada para recubrir al menos parcialmente un sustrato, preferiblemente un sustrato o al menos un plástico, con una capa de recubrimiento base.

- 25

Otro objeto de la presente invención es una composición de recubrimiento acuosa que comprende

al menos una resina polimérica (A1) y dado el caso al menos un agente de reticulación (A2),

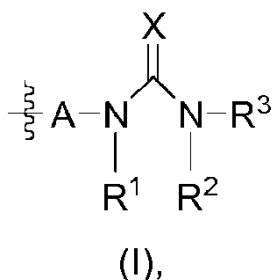
al menos un pigmento (B) y

- 30 al menos un copolímero de la invención distinto de la resina polimérica (A1) y usado como un aditivo que imparte adherencia como componente (C), esto es, el copolímero de la invención que puede obtenerse por copolimerización de al menos tres monómeros etilénicamente insaturados diferentes, que se caracteriza por que

el copolímero tiene al menos tres unidades estructurales mutuamente diferentes (S1) y (S2) y (S3), en el que

cada unidad estructural (S1) tiene al menos un grupo alquilo ramificado que tiene al menos 11, preferiblemente al menos 13, átomos de carbono,

- 35 cada unidad estructural (S2) tiene al menos un grupo urea de fórmula general (I) unido a través de un grupo alquileo C₁₋₁₀



en la que

X es O o S, preferiblemente O,

A es un grupo alquileo C₁₋₁₀ y

- 5 R¹, R² y R³ cada uno independientemente el uno del otro son H o un radical alquilo C₁₋₁₀ o

R¹ y R² juntos representan -(CR⁴R⁵)_n- y R³ tiene uno de los significados anteriores, en donde R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente H o un radical alquilo C₁₋₆ y el parámetro n es un número entero en el intervalo de 2 a 5, preferiblemente 2 o 3,

- 10 y cada unidad estructural (S3) tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino y grupos epóxido y mezclas de los mismos, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en grupos carboxilo y grupos hidroxilo y mezclas de los mismos,

para recubrir al menos parcialmente un sustrato, preferiblemente un sustrato hecho de o con base en al menos un plástico, con una capa de laca base.

- 15 Sorprendentemente se ha encontrado que al usar el copolímero o la composición de recubrimiento según la invención para producir una capa de laca base sobre una superficie de sustrato, preferiblemente un sustrato de al menos un plástico, puede conseguirse una buena adhesión a la superficie del sustrato subyacente y también a un recubrimiento opcional de una capa adicional, tal como una capa de capa transparente, en particular debido a la presencia del componente (C) en la composición de recubrimiento según la invención. Se ha encontrado sorprendentemente que esta buena adhesión también se puede lograr después de que el sustrato correspondiente
- 20 recubierto con la composición de revestimiento según la invención y dado el caso con una capa de recubrimiento transparente aplicada al mismo, ha sido expuesto a ciertas cargas, en particular a condiciones climáticas diferentes tales como la intemperie y durante un cierto período tal como varios meses de almacenamiento en estas condiciones. Incluso después de dicho almacenamiento durante varios meses, sorprendentemente no se pudo observar un deterioro significativo de las propiedades de adhesión. Los sustratos que están recubiertos al menos
- 25 parcialmente por medio de la composición de recubrimiento de la invención tienen así una excelente estabilidad al almacenamiento.

- En particular, se ha encontrado sorprendentemente que se puede lograr una buena adhesión incluso sin recubrimiento previo del sustrato con una imprimación adhesiva, por lo que es posible un proceso de recubrimiento global más económico usando el copolímero de la invención o la composición de recubrimiento según la invención,
- 30 pues debido a la etapa de recubrimiento separada del sustrato se puede prescindir de una imprimación.

En particular, se ha descubierto sorprendentemente que una buena adhesión es posible incluso sin un pretratamiento previo del sustrato.

- El término "que comprende" en el sentido de la presente invención, por ejemplo en conexión con el copolímero de acuerdo con la invención o la composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la invención, en una realización preferida tiene el significado "que consiste en". En esta realización preferida, además de los componentes agua, (A1), (B) y (C), dado el caso al menos otro componente opcional (D) y/o (A2) y/o los disolventes orgánico deberían
- 35 incluirse en la composición de recubrimiento de la invención. Todos los componentes se pueden incluir cada uno en la composición de recubrimiento de la presente invención en cualquiera de sus realizaciones preferidas a continuación.

- 40 Las proporciones en % en peso de los componentes contenidos en la composición de recubrimiento según la invención, agua, (A1), (B) y (C) dado el caso adicionalmente (D) y/o (A2) y/o disolventes orgánicos suman hasta 100 % en peso con base en el peso total de la composición de recubrimiento.

Sustrato

- 45 Los sustratos adecuados usados de acuerdo con la invención son todos sustratos usados habitualmente y conocidos por los expertos en la técnica, pero son en particular sustratos plásticos. Los "sustratos plásticos" o "sustratos de

plástico" son preferiblemente sustratos hechos o basados en al menos un plástico. Los plásticos adecuados son todos plásticos habituales conocidos por los expertos en la técnica, en particular poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano (PUR) o (PUR-RIM), poliésteres insaturados reforzados con fibra de vidrio, polimetil metacrilato (PMMA), polifenileno sulfuro (PPS), polioximetileno (POM), éter de polifenileno (PPE), óxido de polifenileno (PPO), poliurea, tereftalato de polibutadieno (PBT), policarbonato (PC), policarbonato (PC) modificado con tereftalato de polibutadieno (PC-PBT), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), Poliolefinas tales como polietileno (PE) y polipropileno (PP) y poliolefinas tales como polipropileno (PP), que están modificadas con copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) o con copolímeros de etileno-butileno-dieno (EBDM). También son posibles los sustratos de plástico que contienen varios de los plásticos mencionados, por lo tanto, mezclas de estos plásticos. Los plásticos particularmente preferidos son polipropileno (PP) y polipropileno (PP) modificado con copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM). La modificación de PP con EPDM esencialmente sirve para proveer elasticidad al plástico y puede, entre otras cosas, influir en la capacidad de pintura del plástico. Con bajos contenidos de EPDM, la capacidad de pintura o la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato a menudo es peor que con mayores proporciones de EPDM. Los contenidos de EPDM de al menos 20 % en peso, por ejemplo de 20 a 25 % en peso, con base en el peso total del plástico tal como polipropileno y EPDM, son ventajosos. La composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para el recubrimiento de plásticos de polipropileno/EPDM con bajos contenidos de EPDM de, por ejemplo, no más de 25 % en peso, en particular no más de 20 % en peso.

Preferiblemente, el sustrato usado no tiene una capa de imprimación, en particular ninguna capa de imprimación, esto es, la composición de recubrimiento de la invención se aplica directamente a la superficie del sustrato usado.

El sustrato usado de acuerdo con la invención puede ser un sustrato pretratado. Posibles tratamientos previos son el tratamiento con flameado, plasma y descarga de corona, en particular el flameado. Preferiblemente, sin embargo, el sustrato usado de acuerdo con la invención no está pretratado, esto es, es un sustrato no tratado.

Los sustratos usados de acuerdo con la invención pueden ser láminas de plástico. Sin embargo, también son posibles como sustratos cuerpos de vehículos hechos de plásticos o ciertas partes del vehículo y partes de accesorios del vehículo y accesorios del vehículo tanto para el interior del vehículo como para el exterior del vehículo.

Copolímero de la invención

El copolímero de la presente invención se puede obtener copolimerizando al menos tres monómeros etilénicamente insaturados diferentes entre sí y tiene al menos tres unidades estructurales (S1) y (S2) y (S3) diferentes entre sí. Sin embargo, pueden usarse otros monómeros para construir el copolímero, esto es, además de (S1) y (S2) y (S3), el copolímero también puede contener unidades estructurales adicionales tales como, por ejemplo, unidades estructurales (S4).

El experto en la técnica está familiarizado con el término "monómeros etilénicamente insaturados". Dichos monómeros tienen al menos un grupo etilénicamente insaturado, preferiblemente exactamente uno, esto es, al menos un doble enlace de carbono-carbono insaturado. Los grupos etilénicamente insaturados son, por ejemplo, grupos vinilo, grupos alilo y/o grupos (met)acrílicos. El copolímero según la invención en sí mismo preferiblemente no tiene grupos etilénicamente insaturados.

Preferiblemente, la cadena principal del polímero del copolímero de acuerdo con la invención se construye mediante copolimerización. De este modo, el al menos un grupo alquilo ramificado que tiene al menos 11, preferiblemente al menos 13, átomos de carbono, tiene al menos un grupo urea de fórmula general (I) unido a través de un grupo alquilo C_{1-10} y al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino y grupos epóxido y mezclas de los mismos, preferiblemente en las cadenas laterales o grupos laterales y no en la cadena principal del copolímero según la invención. El copolímero de la invención puede ser lineal, en forma de peine, en forma de estrella o ramificado. La distribución de las al menos tres unidades estructurales (S1), (S2) y (S3) puede ser estadística y estructurada. Si hay una distribución estructurada, entonces las al menos tres unidades estructurales (S1), (S2) y (S3) se distribuyen en forma de gradiente o de tipo bloque. Los copolímeros de gradiente de la invención son preferiblemente copolímeros cuya estructura polimérica se forma por copolimerización de al menos tres monómeros etilénicamente insaturados diferentes y en los que la concentración de al menos una de estas unidades estructurales disminuye continuamente a lo largo de la estructura polimérica y aumenta la concentración de las unidades estructurales restantes. Los copolímeros de tipo bloque (copolímeros de bloque) según la invención son preferiblemente copolímeros cuya cadena principal de polímero se forma mediante la adición de al menos dos monómeros etilénicamente insaturados en tiempos respectivamente diferentes cuando se lleva a cabo una reacción de polimerización controlada para producir el copolímero según la invención. Las unidades estructurales (S1) y (S2) y (S3) son preferiblemente recurrentes.

Preferiblemente, el copolímero según la invención tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 100.000 g/mol, más preferiblemente de 3.000 a 80.000 g/mol, muy preferiblemente de 5.000 a 60.000 g/mol, en particular de 7.000 a 55.000 g o de 7 500 a 50 000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 40.000 g/mol, lo más preferiblemente

de 10.000 a 30.000 g/mol. A continuación se describe el procedimiento de determinación para la determinación del peso molecular promedio en peso.

5 El copolímero según la invención tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico de 100 a 50.000 g/mol, más preferiblemente de 5.000 a 40.000 g/mol, muy en particular preferiblemente de 1.000 a 25.000 g/mol, en particular de 2.000 a 20.000 g/mol, más preferiblemente de 3.000 a 15.000 g/mol, lo más preferiblemente de 3.500 a 10.000 g/mol. A continuación se describe el procedimiento de determinación para la determinación del peso molecular medio numérico.

10 El copolímero de acuerdo con la invención preferiblemente tiene grupos COOH funcionales mediante la incorporación de la unidad estructural (S3). El copolímero de acuerdo con la invención tiene preferiblemente un índice de acidez de 5 a 200, en particular preferiblemente de 7,5 a 150, muy en particular preferiblemente de 10 a 100, en particular de 12,5 a 50 o de 15 a 40, lo más preferiblemente de 15 a 30, mg de KOH por g de copolímero. A continuación se describe el procedimiento de determinación para la determinación del índice de acidez.

15 El copolímero de acuerdo con la invención preferiblemente tiene grupos OH funcionales mediante la incorporación de la unidad estructural (S3). El copolímero de acuerdo con la invención tiene preferiblemente un índice de OH (número de hidroxilo) de 5 a 100, en particular preferiblemente de 10 a 90, muy en particular preferiblemente de 20 a 80, en particular de 30 a 70 o de 40 a 60 mg de KOH por gramo de copolímero. A continuación se describe el procedimiento de determinación para la determinación del valor de hidroxilo.

20 Preferiblemente, las unidades estructurales (S1), (S2) y (S3) se introducirán en el copolímero por copolimerización de monómeros que tienen cada uno independientemente al menos un grupo (met)acrílico como grupo etilénicamente insaturado.

El término "(met)acrílico" o "(met)acrilato" en el contexto de la presente invención tiene en cada caso los significados "metacrílico" y/o "acrílico" o "metacrilato" y/o "acrilato".

25 Cada unidad estructural (S1) tiene al menos un grupo alquilo ramificado que tiene al menos 11, preferiblemente al menos 12, lo más preferiblemente al menos 13, más preferiblemente al menos 14, especialmente al menos 15 o 16, lo más preferiblemente al menos 17, átomos de carbono. Preferiblemente, la unidad estructural (S1) es la única unidad estructural del copolímero que tiene al menos un grupo alquilo ramificado tal que tiene al menos 11 átomos de carbono. Es esencial para la invención que el grupo alquilo esté ramificado con al menos 11 átomos de carbono, ya que con un grupo lineal correspondiente (no ramificado) no se puede lograr suficiente adhesión cuando se usa el copolímero según la invención como un aditivo promotor de la adhesión.

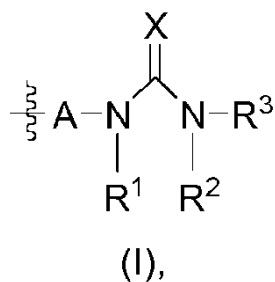
30 Para la incorporación de la unidad estructural (S1) en el copolímero según la invención, se prefiere usar monómeros etilénicamente insaturados correspondientes que puedan incorporar la unidad estructural (S1). Ejemplos de estos son monómeros que, por ejemplo, tienen un grupo (met)acrilato al que está unido un radical alquilo ramificado que tiene al menos 11, en particular al menos 13, átomos de carbono. Tales monómeros, por ejemplo, tales como (met)acrilato que tiene un radical alquilo C₁₇ ramificado, están disponibles comercialmente.

35 El copolímero según la invención puede tener diferentes unidades estructurales (S1): por ejemplo, el copolímero según la invención puede tener al menos una unidad estructural (S1) que tiene un grupo alquilo ramificado que tiene al menos 13 átomos de carbono y al menos una unidad estructural adicional (S1) que tiene una unidad estructural (S1) que tiene un grupo alquilo ramificado que tiene al menos 17 átomos de carbono.

Preferentemente, para producir el copolímero de acuerdo con la invención

40 Para la preparación del copolímero (s1) según la invención, se prefiere preparar al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S1) en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 15 % molar, más preferiblemente de 0,6 a 12,5 % molar, más preferiblemente de 0,7 a 10 % molar, más preferiblemente de 0,8 a 7,5 % molar, de manera particularmente preferible de 0,9 a 5 % molar, lo más preferiblemente de 1,0 a 4 % molar o de 1,0 a 3 % molar, en cada caso con base en la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero en % molar, en total la cantidad de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero asciende en total a 100 % molar.

Cada unidad estructural (S2) tiene al menos un grupo urea de fórmula general (I) unido a través de un grupo alquilenos C₁₋₁₀,



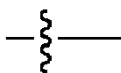
en la que

X es O o S, preferiblemente O,

5 A es un grupo alquileo C₁₋₁₀, preferiblemente grupo alquileo C₁₋₆, y R¹, R² y R³ son cada uno independientemente H o un grupo alquilo C₁₋₁₀, como un grupo alquilo C₁₋₆ o

R¹ y R² juntos representan - (CR⁴R⁵)_n- y R³ tiene uno de los significados anteriores, en donde R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente H o un radical alquilo C₁₋₆ y el parámetro n es un número entero en el intervalo de 2 a 5, preferiblemente 2 o 3.

En el contexto de la presente invención, el símbolo usado en fórmulas tales como la fórmula general (I)



10 designa un enlace de un radical correspondiente a la estructura general parental respectiva, esto es, por ejemplo, un enlace del radical -A-N (R¹) -C (= X) -N (R²) (R³) a la cadena principal del copolímero y especialmente a la cadena principal del polímero. Si, por ejemplo, se usa ureidometil (met)acrilato como monómero, la variable A está unida a la cadena principal del polímero a través de un grupo -O-C (OO). Si, por ejemplo, se usa (met)acrilamidoetilénurea como monómero, la variable A se une a la cadena principal del polímero a través de un grupo -NH-C (=O)

Preferiblemente, la unidad estructural (S2) es la única unidad estructural del copolímero que tiene al menos un grupo de urea de la fórmula general (I).

Para la incorporación de la unidad estructural (S2) en el copolímero de la invención, se usan preferiblemente los correspondientes monómeros etilénicamente insaturados, que son capaces de incorporar la unidad estructural (S2). Ejemplos incluyen ureidometil (met)acrilato y/o (met)acrilamidoetilénurea, los cuales están comercialmente disponibles.

Preferentemente, para producir el copolímero de acuerdo con la invención

(s2) se usa al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S2) en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 15 % molar, en particular preferiblemente de 0,75 a 12,5 % molar, en particular preferiblemente de 1,0 a 10 % molar, más preferiblemente de 1,25 a 7,5 % molar, en particular preferiblemente de 1,5 a 5 % molar, lo más preferiblemente de 1,75 a 4 % molar, en cada caso basada en la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero en % molar, en el que la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero suma hasta 100 % molar totales.

30 El copolímero de acuerdo con la invención puede tener diferentes unidades estructurales (S2): por ejemplo, el copolímero de acuerdo con la invención puede tener al menos una unidad estructural (S2) en la que X = O, R¹ y R² juntos representan - (CR⁴R⁵)_n- , R³ es H, donde R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente H, y el parámetro n es 2, y otra unidad estructural (S2) en la que X = O, R¹ y R² juntos representan - (CR⁴R⁵)_n, R³ es H, donde R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente H, y el parámetro n es 3.

35 Cada unidad estructural (S3) tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino que incluyen grupos amino primarios y secundarios, y grupos epóxido y mezclas de los mismos, preferiblemente seleccionados de el grupo que consiste en grupos carboxilo y grupos hidroxilo y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la unidad estructural (S3) es la única unidad estructural del copolímero que tiene al menos uno de los grupos funcionales mencionados anteriormente.

40 El copolímero de acuerdo con la invención puede tener diferentes unidades estructurales (S3): por ejemplo, el copolímero según la invención puede tener al menos una unidad estructural (S3) que tiene al menos un grupo carboxilo y al menos una unidad estructural adicional (S3) que contiene al menos un grupo hidroxilo.

Para la incorporación de la unidad estructural (S3) en el copolímero de la invención se usan preferiblemente los correspondientes monómeros etilénicamente insaturados, que son capaces de incorporar la unidad estructural (S3).

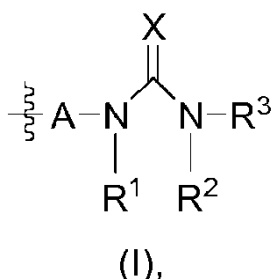
Ejemplos de estos son monómeros etilénicamente insaturados OH-funcionales, tales como (met)acrilatos de alquilo, donde los radicales alquilo de estos (met)acrilatos tienen cada uno al menos un grupo OH o al menos un grupo OH protegido, en particular seleccionados del grupo que consiste en hidroxietilo (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato e hidroxibutil (met)acrilato. También son adecuados, por ejemplo, alcohol alílico, alcohol vinílico, hidroxialquil vinil éteres e hidroxialquil alil éteres. Un ejemplo de un monómero etilénicamente insaturado con funcionalidad COOH que puede usarse para formar la unidad estructural (S3) es ácido (met)acrílico.

Preferiblemente, para la preparación del copolímero según la invención

(s3) se usa al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S3) en una cantidad en un intervalo de 5 a 50 % molar, en particular preferiblemente de 7,5 a 45 % molar, muy en particular preferiblemente de 10,0 a 40 % molar, más preferiblemente de 12,5 a 35 % molar, particularmente preferible de 15 a 30 % molar, lo más preferiblemente de 15 a 25 % molar, en cada caso con base en la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero en % molar, en el que la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero suma 100 % molar.

Preferiblemente cada unidad estructural (S1) tiene al menos un grupo alquilo ramificado que tiene al menos 13 átomos de carbono,

tiene al menos un grupo urea de fórmula general (I) unido a través de un grupo alquileo C₁₋₁₀,



en la que

X es O o S, preferiblemente O,

A es un grupo alquileo C₁₋₆ y

R¹, R² y R³ son cada uno independientemente H o un radical alquilo C₁₋₆ o

R¹ y R² juntos representan -(CR⁴R⁵)_n- y R³ tiene uno de los significados anteriores,

en donde R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente H o un radical alquilo C₁₋₆, y el parámetro n es un número entero en el rango de 2 a 5, preferiblemente 2 o 3,

preferiblemente R¹ y R² juntos son -(CR⁴R⁵)_n- y R³ es H o un radical alquilo C₁₋₆, en el que

R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente H o un radical alquilo C₁₋₆, y n es un número entero en el rango de 2 a 5, preferiblemente 2 o 3.

y cada unidad estructural (S3) presente tiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilo y grupos hidroxilo y mezclas de los mismos.

Preferiblemente el copolímero de acuerdo con la invención exhibe por lo menos otra unidad (S4) estructural diferente de (S1) y (S2) así como de (S3), en la cual cada unidad (S4) estructural exhibe por lo menos un grupo elegido de entre el grupo consistente en grupos alquilo C₁₋₁₀ ramificados y no ramificados, dado el caso grupos cicloalquilo C₃₋₁₀ sustituidos con por lo menos un grupo alquilo C₁₋₆, dado el caso grupos aromáticos sustituidos con por lo menos un grupo alquilo C₁₋₆, dado el caso grupos aromáticos sustituidos con por lo menos un grupo alquilo C₁₋₆ unidos mediante un grupo alquileo C₁₋₆ y dado el caso grupos cicloalquilo C₃₋₁₀ sustituidos con por lo menos un grupo alquilo C₁₋₆ unidos mediante un grupo alquileo C₁₋₆.

Para la incorporación de la unidad estructural (S4) en el copolímero de acuerdo con la invención, se usan preferiblemente los correspondientes monómeros etilénicamente insaturados, que son capaces de incorporar la unidad estructural (S4). Ejemplos de los mismos son monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en

(s4a) grupos alquilo C₁₋₁₀ ramificados y no ramificados,

(s4b) grupos cicloalquilo C₃₋₁₀ dado el caso sustituidos con al menos un grupo alquilo C₁₋₆,

(s4c) dado el caso sustituido con al menos un grupo aromático sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ que tiene, por ejemplo, 6 a 16 átomos de carbono,

(s4d) unido mediante un grupo alquileo C₁₋₆ dado el caso sustituido con al menos un grupo aromático sustituido con un grupo alquilo C₁₋₆ que tiene, por ejemplo, 6 a 16 átomos de carbono y

- 5 (s4e) a través de un grupo alquileo C₁₋₆ dado el caso enlazado con al menos un grupo alquilo C₁₋₆ sustituido con grupos cicloalquilo C₃₋₁₀.

Ejemplos de monómeros (s4a) son (met)acrilatos de alquilo tales como, por ejemplo, metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, n-butil (met)acrilato, i-butil (met)acrilato, t-butil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato y estearil (met)acrilato. Ejemplos de monómeros (s4b) son cicloalquil (met)acrilatos tales como, por ejemplo, ciclohexil (met)acrilato o isobornil (met)acrilato. Ejemplos de monómeros (s4c) son (met)acrilatos de arilo tales como, por ejemplo, fenil (met)acrilato u otros monómeros etilénicamente insaturados tales como estireno. Ejemplos de monómeros (s4d) son (met)acrilatos de alquilarilo, tales como, por ejemplo, (met)acrilato de bencilo.

Preferiblemente, para la preparación del copolímero según la invención

- 15 (s4) se usa al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S4) en una cantidad en un intervalo de 20 a 90 % molar, en particular preferiblemente de 25 a 90 % molar, muy en particular preferiblemente de 30 a 87,5 en % moles, más preferiblemente de 35 a 85 % molar, en particular preferiblemente de 40 a 82,5 % molar, lo más preferiblemente de 45 a 80 % molar o de 50 a 80 % molar o de 60 a 80 % molar %, en cada caso con base en la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero en % molar, en el que la cantidad total de todos los monómeros usados para preparar el copolímero suma hasta 100 % molar totales.

- 20 Se puede usar al menos un iniciador tal como, por ejemplo, peroxi 2-etilhexanoato de tert-butilo para iniciar la copolimerización. Preferiblemente, la copolimerización se lleva a cabo en un disolvente orgánico tal como metil etil cetona (MEK) y/o metil isobutil cetona (MIBK). La copolimerización se lleva a cabo preferentemente por radicales libres, catiónicos o aniónicos. Se da preferencia particular a una polimerización por radicales libres para la preparación del copolímero según la invención. Para la producción de polimerización viva o controlada se puede usar, por ejemplo, polimerización por radicales controlada o una polimerización por transferencia de grupos.

Preferiblemente, el copolímero de acuerdo con la invención se puede obtener por copolimerización por radicales libres de

- 30 (s1) al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S1) en una cantidad en un intervalo de 0,5 a 15 % molar, en particular preferiblemente de 0,6 a 12,5 % molar, muy particularmente preferible de 0,7 a 10 % molar, más preferiblemente de 0,8 a 7,5 % molar, más preferiblemente de 0,9 a 5 % molar, lo más preferiblemente de 1,0 a 4 % molar o de 1,0 a 3 % molar, en cada caso con base en la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero en % molar,

- 35 (s2) al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S2) en una cantidad en un intervalo de 0,5 a 15 % molar, en particular preferiblemente de 0,75 a 12,5 % molar, muy en particular preferiblemente de 1,0 a 10 % molar, más preferiblemente de 1,25 a 7,5 % molar, en particular preferiblemente de 1,5 a 5 % molar, lo más preferiblemente de 1,75 a 4 % molar, cada uno basado a la cantidad total de todos los monómeros usados para preparar el copolímero en % molar,

- 40 (s3) al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S3) en una cantidad en un intervalo de 5 a 50 % molar, en particular preferiblemente de 7,5 a 45 % molar, muy en particular preferiblemente de 10,0 a 40 % molar, más preferiblemente de 12,5 a 35 % molar, particularmente preferible de 15 a 30 % molar, lo más preferiblemente de 15 a 25 % molar, en cada caso con base en la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero en % molar, y

- 45 (s4) dado el caso al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S4) en una cantidad en un intervalo de 20 a 90 % molar, en particular preferiblemente de 25 a 90 % molar, muy en particular preferiblemente de 30 a 87,5 % molar, más preferiblemente de 35 a 85 % molar, en particular preferiblemente de 40 a 82,5 % molar, lo más preferiblemente de 45 a 80 % molar o de 50 a 80 % molar o de 60 a 80 moles %, en cada caso en función de la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero en % molar,

- 50 en el que la cantidad total de todos los monómeros usados para la preparación del copolímero (s1), (s2), (s3) y (s4) suma hasta 100 % molar totales.

Uso del copolímero según la invención como aditivo que imparte adherencia en composiciones de recubrimiento acuosas

Otro objeto de la presente invención es el uso del copolímero según la invención como aditivo promotor de la adhesión en una composición de recubrimiento acuosa que es adecuada para recubrir al menos parcialmente un sustrato, preferiblemente un sustrato de al menos un plástico, con una capa de laca base.

5 Es conocido por un experto en la técnica que la compatibilidad de un agente de acoplamiento, esto es, un aditivo que imparte adherencia en composiciones de recubrimiento acuosas, es tal que se acumula preferentemente en las interfaces de una capa de laca obtenida usando una composición de recubrimiento acuosa, tal como una capa de laca base, para poder mejorar la adhesión a las capas adyacentes o al sustrato. Si la solubilidad en agua del promotor de la adhesión es demasiado grande, dicho enriquecimiento en las interfaces preferiblemente no tiene lugar y no se produce una mejora de la adhesión o una mediación de adhesión.

10 Todas las realizaciones preferidas descritas anteriormente en relación con el copolímero de la presente invención son también realizaciones preferidas del uso de este copolímero como un aditivo promotor de la adhesión en una composición de recubrimiento acuosa.

Composición de recubrimiento

15 Un objeto adicional de la presente invención es una composición acuosa de recubrimiento que comprende al menos una resina polimérica (A1) y dado el caso al menos un agente reticulante (A2), al menos un pigmento (B) y al menos uno diferente de la resina polimérica (A1) y su uso de acuerdo con la invención como copolímero aditivo promotor de adhesión según la invención como componente (C).

20 Todas las realizaciones preferidas descritas anteriormente en relación con el copolímero de acuerdo con la invención son también realizaciones preferidas con respecto al uso de este copolímero como componente (C) en la composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la invención.

La composición de recubrimiento de acuerdo con la invención está preferiblemente en forma de una dispersión o solución, en particular en forma de una dispersión.

La composición de recubrimiento acuosa de la presente invención contiene agua como diluyente líquido.

25 El término "acuoso" en el contexto de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención indica preferiblemente aquellas composiciones de recubrimiento que, como un diluyente líquido, esto es, como un disolvente y/o dispersante líquido, en particular agua. Dado el caso, sin embargo, la composición de recubrimiento según la invención también puede contener al menos un disolvente orgánico. Ejemplos de tales disolventes orgánicos son hidrocarburos heterocíclicos, alifáticos o aromáticos tales como tolueno, isoforona, xileno, nafta disolvente, Solvesso 100, Shellsol A, alcoholes monohídricos o polihídricos tales como etilhexanol, butoxi propanol, isopropanol, butildiglicol, metanol, etanol, propanol y butanol, Éteres tales como dietilenglicol dimetil éter y dipropilenglicol metil éter, etil y butil glicol, ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, pentil acetato o etiletoxipropionato, cetonas tales como ciclohexanona, metil etil cetona (MEK), metil amil cetona, metil isobutil cetona (MIBK) y acetona, y amidas tales como, por ejemplo, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, dimetilformamida, tolueno, xileno, Solventnaphtha, Solvesso 100 y Shellsol A. Preferiblemente se usan disolventes orgánicos miscibles en agua. La proporción de estos disolventes orgánicos es preferiblemente como máximo 25,0 % en peso, en particular preferiblemente como máximo 20,0 % en peso, muy en particular preferiblemente como máximo 15,0 % en peso, en particular como máximo 10,0 % en peso o como máximo 5,0 % en peso, cada uno con base en el peso total de la composición de recubrimiento acuosa.

40 El término "acuoso" en el contexto de la presente invención significa en particular que la composición de recubrimiento según la invención preferiblemente al menos 10 % en peso, más preferiblemente al menos 20 % en peso, lo más preferiblemente al menos 25 % en peso de agua, cada uno con base en el peso total la composición de recubrimiento acuosa. El término "acuoso" se entiende en particular preferiblemente que significa, además de las condiciones establecidas, "al menos 10 % en peso (o al menos 20 o 25 % en peso) de agua, con base en el peso total de la composición de recubrimiento acuosa, la proporción de solventes orgánicos en la composición de recubrimiento de la invención es menor que 25 % en peso, en particular menor que 20 % en peso, cada una basada en el peso total de la composición de recubrimiento acuosa.

La composición de recubrimiento según la invención sirve para producir una capa de laca base sobre la superficie del sustrato de un sustrato tal como un sustrato o sobre la base de al menos un plástico.

50 El término "capa base" o "capa de laca base" es conocido por los expertos en la técnica y preferiblemente sirve como una designación para una coloración de recubrimiento intermedia en el recubrimiento industrial general, en particular recubrimiento para automóviles, que se aplica al menos parcialmente a un sustrato. La capa de base o la capa de laca base forma preferiblemente la primera capa del denominado acabado de dos capas. La segunda capa superior es preferiblemente una capa transparente, que protege la capa base de la intemperie y las influencias mecánicas y químicas.

55 Preferiblemente, la composición de recubrimiento de la invención tiene un contenido de sólidos, esto es, un contenido de sólidos en el rango de 10 a 50 % en peso, más preferiblemente en el rango de 12,5 a 45 % en peso,

más preferiblemente en el rango de 15 a 40 % en peso, más preferiblemente en el rango de 17,5 a 35 % en peso o de 20 a 30 % en peso, cada uno con base en el peso total de la composición de recubrimiento.

5 Los expertos en la materia encontrarán procedimientos de determinación para la determinación del contenido sólido o el contenido sólido, esto es, de las partes no volátiles. La determinación del contenido de sólidos se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación.

La composición de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende al menos una resina polimérica (A1) y dado el caso al menos un agente de reticulación (A2). La resina polimérica (A1) es una resina polimérica distinta del copolímero de la presente invención.

10 La al menos una resina polimérica (A1), el agente de reticulación opcional (A2) y el copolímero (C) son componentes aglutinantes de la composición de recubrimiento según la invención.

15 Para los fines de la presente invención, el término "aglutinante" según DIN EN ISO 4618 (versión alemana, fecha: marzo de 2007) se entiende preferiblemente como las fracciones no volátiles de una composición de recubrimiento tal como la composición de recubrimiento según la invención que son preferiblemente responsables de la formación de la película. Los pigmentos contenidos en el mismo, que incluyen el pigmento (B) y, dado el caso, los materiales de relleno presentes, no se incluyen en el término del aglutinante. La parte no volátil puede determinarse de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación. En particular, se entiende que el término "aglutinante" significa las resinas poliméricas (A1) que son responsables de la formación de la película y que están contenidas en la composición de recubrimiento. El término "aglutinante" también incluye agentes de reticulación presentes en la composición de recubrimiento tales como, por ejemplo, el componente (A2), el copolímero (C) y, dado el caso, los aditivos (D) que caen dentro de la definición de un aglutinante.

20 Para la preparación de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, es preferible usar una dispersión o solución, más preferiblemente al menos una dispersión que contiene al menos una resina polimérica (A1). Además, es posible usar al menos una dispersión o solución, más preferiblemente al menos una dispersión de al menos un agente de reticulación (A2), que se combina con la solución o dispersión que contiene (A1) poco antes de la preparación de la composición de recubrimiento (composición de recubrimiento 2K).

Todas las resinas poliméricas convencionales conocidas por los expertos en la técnica son adecuadas como resina polimérica (A1) de la composición de recubrimiento según la invención.

30 Preferiblemente, la al menos una resina polimérica (A1) tiene grupos funcionales reactivos que facilitan una reacción de reticulación. La resina polimérica (A1) es preferiblemente una resina polimérica de reticulación foránea. Con el fin de facilitar una reacción de reticulación, la composición de recubrimiento según la invención también contiene al menos un agente de reticulación (A2) además de la al menos una resina polimérica (A1). Alternativamente, sin embargo, también se puede usar una resina polimérica de autoreticulación (A1).

35 La resina polimérica (A1) presente en la composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la invención o el al menos un agente de reticulación (A2) adicionalmente presente dado el caso son preferiblemente entrecruzables térmicamente. Alternativa o adicionalmente, sin embargo, es posible una reticulación por curado por radiación. Preferiblemente, se calienta a una temperatura de sustrato de o por encima de la temperatura ambiente, es decir, es entrecruzable a una temperatura de sustrato de 18-23 °C o superior. Preferiblemente, estos componentes son entrecruzables solo a temperaturas de sustrato ≥ 40 °C, más preferiblemente ≥ 50 °C, más preferiblemente ≥ 60 °C y lo más preferiblemente ≥ 70 °C.

40 Cualquier grupo funcional reactivo entrecruzable común conocido por los expertos en la técnica se contempla como el grupo funcional reactivo entrecruzable de la resina polimérica (A1). Preferiblemente, la resina polimérica (A1) tiene al menos un tipo de grupos reactivos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carboxilo, grupos que contienen al menos un doble enlace C=C, tal como grupos vinilo o grupos (met)acrilato, y grupos epóxido y mezclas de los mismos, en. Se da preferencia a grupos hidroxilo, grupos carboxilo y/o grupos epóxido, en particular grupos hidroxilo.

45 Preferiblemente, la al menos una resina polimérica (A1) se selecciona del grupo que consiste en poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliestirenos, policarbonatos, poli (met)acrilatos, resinas basadas en ésteres de vinilo, resinas epoxi y mezclas de las mismas, preferiblemente de 70 a 100 % en peso, Se selecciona de la resina polimérica de al menos uno de los polímeros mencionados anteriormente. En este caso, los polímeros mencionados se entienden preferiblemente con el significado de homocopolímeros y correspondientes.

55 Más preferiblemente, la al menos una resina polimérica (A1) se selecciona del grupo que consiste preferiblemente en grupos funcionales hidroxilo que contienen poliuretanos, poliésteres, resinas epoxídicas y poli(met)acrilatos, en particular preferiblemente de poliuretanos funcionales que contienen hidroxilo, poliésteres y poli (met)acrilatos. Tales resinas poliméricas están descritas, por ejemplo, en Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, páginas 73 a 74. La dispersabilidad de las resinas poliméricas en agua se puede lograr por medio de medidas familiares para el experto en la técnica. Estas pueden ser la modificación iónica de las resinas poliméricas por introducción de monómeros que contienen, por ejemplo, grupos carboxilato o sulfonato. También es

posible la modificación no iónica mediante, por ejemplo, cadenas de éter de poliglicol o el uso adicional de ciertos aditivos (D), tales como dispersantes, por ejemplo emulsionantes.

La composición de recubrimiento de la presente invención contiene preferiblemente al menos una resina polimérica (A1) en una cantidad en un rango de 5 a 40 % en peso, más preferiblemente en un rango de 7,5 a 30 % en peso, más preferiblemente en un rango de 10 a 25 % en peso, cada uno con base en el peso total de la composición de recubrimiento.

La composición de recubrimiento según la invención contiene dado el caso al menos un agente de reticulación como componente (A2). La composición de recubrimiento según la invención contiene preferiblemente al menos un agente de reticulación como componente (A2).

- 10 El agente de reticulación (A2) es preferiblemente adecuado para reticulación o curado térmico. Dichos agentes de reticulación son conocidos por las personas expertas en la técnica. Para acelerar el reticulación, pueden añadirse catalizadores adecuados a la composición de recubrimiento acuosa.

15 Todos los agentes de reticulación habituales (A2) conocidos por las personas expertas en la técnica se pueden usar para la preparación de la composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la invención. Ejemplos de agentes de reticulación adecuados son resinas aminoplásticas, poliaminas, fenoplastos, bases de Mannich polifuncionales, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, compuestos o resinas que contienen grupos anhídrido, compuestos o resinas que contienen grupos epoxi, tris(alcoxicarbonilamino)triazinas, compuestos o resinas que contienen grupos carbonato, poliisocianatos bloqueados y/o desbloqueados, β-hidroxi alquilamidas y compuestos que tienen en promedio al menos dos grupos capaces de transesterificación, por ejemplo productos de reacción de diésteres y poliisocianatos malónicos o de ésteres y ésteres parciales de alcoholes polihídricos de ácido malónico con monoisocianatos. Si se eligen poliisocianatos bloqueados como agentes de reticulación, la composición de recubrimiento acuosa usada de acuerdo con la invención se formula como una composición de 1 componente (1-K). Cuando se seleccionan poliisocianatos no bloqueados como agente de reticulación, la composición de recubrimiento acuosa se formula como una composición de 2 componentes (2-K).

- 25 Un agente de reticulación (A2) particularmente preferido se selecciona del grupo que consiste en poliisocianatos bloqueados y resinas de melamina tales como productos de condensación de melamina-formaldehído, en particular productos de condensación de melamina-formaldehído eterificados (alquilados).

Como poliisocianatos bloqueados, es posible usar cualquier poliisocianato tal como, por ejemplo, diisocianatos en los que los grupos isocianato han reaccionado con un compuesto, de modo que el poliisocianato bloqueado formado sea particularmente reactivo hacia grupos funcionales reactivos tales como grupos hidroxilo a temperatura ambiente, esto es, a una temperatura de 18 a 23 °C, pero reacciona a temperaturas elevadas, por ejemplo a ≥ 80 °C, más preferiblemente ≥ 110 °C, más preferiblemente ≥ 130 °C y más preferiblemente ≥ 140 °C o a 90 °C a 300 °C o de 100 a 250 °C, más preferiblemente de 125 a 250 °C y más preferiblemente de 150 a 250 °C. En la preparación de los poliisocianatos bloqueados, se puede usar cualquier polisocianato orgánico adecuado para el reticulación. Los poliisocianatos preferidos, tales como, por ejemplo, como diisocianatos, son diisocianatos (hetero)alifáticos, (hetero)cicloalifáticos, (hetero)aromáticos o (hetero)alifáticos (hetero)aromáticos. Se da preferencia a diisocianatos que contienen de 2 a 36, en particular de 6 a 15, átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son diisocianato de 1,2-etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-(2,4,4)-tri-metil-1,6-hexametileno (TMDI), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzoceno, difenilmetanodisocianato (MDI), 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, 1,12-dodecano diisocianato, ω, ω'-diisocianatodipropil-éter, ciclobuteno-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato (isoforona diisocianato, IPDI), 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametil-ciclohexano, decahidro-8-metil-(1,4-metano-naftaleno-2 (o 3), 5-il-dimetil-diisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1 (o 2), 5 (o 6) diisocianato de ilideno, hexahidro-4,7-metanoindan-1 (o 2), 5 (o 6) diisocianato de ilideno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolueno (H6-TDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de perhidro-2,4'-difetilmetano, diisocianato de perhidro-4,4'-difetilmetano (H₁₂MDI), 4,4'-diisocianato-3,3', 5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2', 3,3', 5,5', 6,6'-octametildiciclohexilmetano, ω, ω'-diisocianato-1,4-dietilbenzoceno, 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilbenzoceno, 2-metil-1,5-diisocianato-pentano (MPDI), 2-etil-1,4-diisocianatobutano, 1,10-diisocianatodecano, 1,5-diisocianatohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometilciclohexano, naftilén diisocianato, 2,5 (2,6)-bis(isocianatometil) biciclo [2.2.1] heptano (NBDI), así como cualquier mezcla de estos compuestos. También se pueden usar poliisocianatos de mayor funcionalidad de isocianato. Ejemplos incluyen diisocianato de hexametileno trimerizado y diisocianato de isoforona trimerizado. Además, también es posible usar mezclas de poliisocianatos. Se le da una preferencia muy particular al diisocianato de 2,4-tolueno y/o diisocianato de 2,6-tolueno (TDI) o mezclas de isómeros de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno y/o diisocianato de difenilmetano (MDI) y/o 1,6-hexametilen diisocianato (HDI). El HDI es particularmente preferido como el poliisocianato usado para preparar la resina de poliuretano.

También adecuados como agentes de reticulación (A2) apropiados son resinas de melamina solubles o dispersables en agua, preferiblemente productos de condensación de melamina-formaldehído, en particular dado el caso productos de condensación de melamina-formaldehído eterificados (alquilados tales como alquilados C₁-C₆). Su solubilidad en agua o dispersibilidad en agua depende, además del grado de condensación, que debería ser lo más

bajo posible, del componente de eterificación, con solo los miembros más bajos de la serie de monoéteres alcohólico o etilenglicol que producen condensados solubles en agua. Particularmente preferidos son al menos un alcohol C₁₋₆, preferiblemente al menos un alcohol C₁₋₄, especialmente con resinas de melamina eterificadas con metanol (metiladas) como productos de condensación de melamina-formaldehído. Cuando se usan solubilizantes como aditivos adicionales opcionales, también es posible disolver o dispersar resinas de melamina eterificadas con etanol, propanol y/o butanol, en particular los correspondientes productos de condensación de melamina-formaldehído eterificados, en la fase acuosa.

En una realización preferida, el agente de reticulación (A2) de la composición de recubrimiento según la invención es al menos una resina de melamina soluble o dispersable en agua, preferiblemente al menos un producto de condensación de melamina/formaldehído soluble o dispersable en agua, en particular, preferiblemente al menos un producto de condensación de melamina-formaldehído metilado eterificado (alquilado) soluble o dispersable en agua.

Preferiblemente, la composición de recubrimiento acuosa contiene el agente de reticulación (A2) en una cantidad de 1 a 20 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 2,5 a 15 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de 3 a 10 % en peso, con base en el peso total de la composición de recubrimiento acuosa.

La composición de recubrimiento según la invención contiene preferiblemente al menos una resina polimérica (A1) seleccionada del grupo que consiste en poliuretanos con funcionalidad hidroxilo, poliésteres, resinas epoxi y poli(met)acrilatos, y como agente de reticulación presente dado el caso (A2) al menos una melamina alquilada dado el caso producto de condensación de formaldehído.

Preferiblemente, la relación en peso relativa de al menos una resina polimérica (A1) y dado el caso al menos un agente de reticulación (A2) en la composición de recubrimiento según la invención presenta entre sí un rango de 6:1 a 1:1, más preferiblemente en un rango de 4:1 a 1,1:1, más preferiblemente en un rango de 2,5:1 a 1,1:1, en particular en un rango de 2,2:1 a 1,1:1, en cada caso con base en el contenido de sólidos de al menos una resina polimérica (A1) y al menos un agente de reticulación (A2) dentro de la composición de recubrimiento según la invención.

La selección y combinación de resinas poliméricas (A1) apropiadas y agentes de reticulación presentes dado el caso se lleva a cabo dependiendo de las propiedades deseadas y/o requeridas del sistema de recubrimiento que se va a producir. Otro criterio de selección son las condiciones de curado deseadas y/o buscadas, en particular las temperaturas de curado (temperaturas de reticulación). El experto en la materia de la tecnología de pinturas conoce cómo se realiza dicha selección y se puede adaptar en consecuencia. Son posibles sistemas de recubrimiento de un componente conocidos per se, así como los de dos componentes, (compárese también aquí Römpp-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, páginas 274-276 y páginas 641-642). Preferiblemente, se usan sistemas de un componente.

Pigmento (B) y aditivo (D) presente dado el caso

La composición de recubrimiento según la invención contiene al menos un pigmento como componente (B).

El término "pigmento" es conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo de la norma DIN 55945 (fecha: octubre de 2001). Para los fines de la presente invención, se entiende preferiblemente que un "pigmento" significa compuestos en forma de polvo o plaquetas que son esencial, preferiblemente completamente insolubles en el medio circundante, por ejemplo en la composición de recubrimiento según la invención. De los "rellenos", los pigmentos preferiblemente difieren por su índice de refracción, que para los pigmentos es $\geq 1,7$.

Preferiblemente, dicho pigmento se selecciona del grupo que consiste en pigmentos y colorantes orgánicos e inorgánicos de relleno. Ejemplos de pigmentos de color inorgánicos adecuados son pigmentos blancos tales como blanco de zinc, sulfuro de zinc o litopona; pigmentos negros como el negro de humo, el negro de manganeso o el negro de espinela; pigmentos coloreados tales como óxido de cromo, óxido de cromo hidratado verde, verde cobalto o verde ultramar, azul cobalto, azul ultramarino o manganeso azul, violeta ultramarino o violeta de cobalto y manganeso, óxido de hierro rojo, sulfoseleniuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo ultramar; óxido de hierro marrón, marrón mezclado, espinela y corindón o naranja cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel titanio, amarillo de cromo titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio y zinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto. Como ejemplos de pigmentos de coloración orgánicos adecuados están los pigmentos monoazoicos, pigmentos diazoicos, pigmentos de antraquinona, pigmentos de bencimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina. Ejemplos de rellenos o pigmentos de relleno adecuados son creta, sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos tales como talco o caolín, ácidos silícicos, óxidos tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio o cargas orgánicas tales como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o polvo de polímero; Además, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 250 y sigs., «Füllstoffe», ya referenciado.

Además, como pigmentos (B) de efecto contenidos en la composición de recubrimiento acuosa, se pueden usar pigmentos de efecto. Una persona experta en la técnica está familiarizada con el concepto de pigmentos de efecto.

En particular, los pigmentos de efecto son pigmentos que tienen un efecto ópticamente efectivo o efecto de color y ópticamente efectivo, en particular efecto óptico. Una clasificación correspondiente de los pigmentos se puede hacer de acuerdo con DIN 55944 (fecha: diciembre de 2011). Los pigmentos de efecto se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en pigmentos orgánicos e inorgánicos, ópticamente efectivos, de color y ópticamente efectivos.

5 Se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en pigmentos orgánicos e inorgánicos, ópticamente efectivos o de color y ópticamente efectivos. En particular, los pigmentos orgánicos e inorgánicos, ópticamente efectivos y de color y efecto óptico se seleccionan del grupo que consiste en dado el caso pigmentos de efecto metálico recubiertos, dado el caso pigmentos de efecto compuesto de metales y no metálicos recubiertos y dado el caso pigmentos de efecto no metálicos recubiertos. En particular, los pigmentos recubiertos dado el caso tales como, por ejemplo, pigmentos recubiertos de efecto metálico de silicato, pigmentos de efecto de aluminio, pigmentos de efecto de hierro o pigmentos de efecto de cobre. Más preferiblemente, pigmentos recubiertos tal como por ejemplo, pigmentos de efecto de aluminio recubiertos con silicato, en particular productos comercialmente disponibles de Eckart, tales como Stapa® Hydrolac, Stapa® Hydroxal, Stapa® Hydrolux y Stapa® Hydrolan, más preferiblemente Stapa® Hydrolux y Stapa® Hydrolan. Los pigmentos de efecto usados de acuerdo con la invención, en particular recubiertos dado el caso tales como por ejemplo, pigmentos de efecto de aluminio recubiertos con silicato se pueden preparar de cualquier manera convencional conocida por los expertos en la técnica, por ejemplo, en forma de láminas y/o en forma de plaquetas, en particular un copo (de maíz) o una forma de dólar de plata. En particular, los pigmentos de efecto compuestos de metales y no metales son pigmentos de aluminio con forma de plaquetas recubiertos de óxido de hierro, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea. EP 0 562 329 A2; copos de vidrio recubiertos con metales, en particular aluminio; o pigmentos de interferencia que contienen una capa reflectora de metal, en particular aluminio, y que tienen visos de color fuertes. En particular, los pigmentos de efecto no metálico son pigmentos nacarados, en particular micropigmentos; pigmentos de grafito recubiertos de óxido de metal con forma de plaquetas; pigmentos de interferencia que no contienen una capa reflectora de metal y tienen fuertes visos de color; pigmentos de efecto en forma de plaquetas a base de óxido de hierro, que tienen un color de rosa a rojo marrón; o pigmentos orgánicos, de efecto cristalino líquido. Además, con respecto a los pigmentos de efecto usados de acuerdo con la invención se citan Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, «Effektpigmente» y páginas 380 y 381, »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« hasta »Metallpigmente«, ya citado.

El contenido de pigmento del pigmento (B) en las composiciones de recubrimiento acuosas de la presente invención puede variar. Preferiblemente, el contenido de pigmento, con base en el peso total de la composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la invención está en el rango de 0,1 a 50 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,5 a 45 % en peso, en particular preferiblemente en el rango de 1,0 a 40 % en peso, más preferiblemente en el rango de 2,0 a 35 % en peso y en particular en el rango de 3,0 a 25 % en peso.

La composición de recubrimiento de la invención puede contener uno o más aditivos usados comúnmente como componente (D) dependiendo de la aplicación deseada.

Estos aditivos (D) se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes humectantes y dispersantes, emulsionantes, agentes de control de flujo, solubilizantes, agentes antiespumantes, agentes humectantes, estabilizadores, preferiblemente estabilizadores térmicos y/o ante el calor, estabilizadores de procesos y estabilizadores o frente a UV y/o la luz, retardantes de llama, estabilizadores de luz, desaireadores, inhibidores tales como inhibidores de polimerización, catalizadores, ceras, agentes humectantes y dispersantes, flexibilizadores, retardadores de llama, diluyentes reactivos, auxiliares reológicos, medios de transporte, ceras, repelentes de agua, agentes hidrofílicos, espesantes, agentes tixotrópicos, modificadores de impacto, agentes de soplado, auxiliares de proceso. Plastificantes, rellenos, fibras de vidrio y reforzadores, y mezclas de los otros aditivos mencionados anteriormente. El contenido de aditivo del aditivo (D) en la composición de recubrimiento de la invención puede variar. Preferiblemente, el contenido, con base en el peso total de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, es de 0,01 a 20,0 % en peso, más preferiblemente de 0,05 a 18,0 % en peso, en particular preferiblemente de 0,1 a 16,0. % en peso, más preferiblemente de 0,1 a 14,0 % en peso, en particular de 0,1 a 12,0 % en peso y lo más preferiblemente de 0,1 a 10,0 % en peso.

El término "carga" es conocido por el experto en la técnica, por ejemplo de la norma DIN 55945 (fecha: octubre de 2001). Para los fines de la presente invención, debe entenderse que una "carga" significa, en la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, esencialmente, preferiblemente una sustancia completamente insoluble, que se usa en particular para aumentar el volumen. Para los fines de la presente invención, "carga" preferiblemente difiere de los "pigmentos" por su índice de refracción, que para la carga es <1,7. Se puede usar cualquier carga habitual conocida por los expertos en la técnica como componente (D). Ejemplos de cargas adecuadas son caolín, dolomita, calcita, creta, sulfato cálcico, grafito, silicatos tales como silicatos magnésicos, en particular los silicatos correspondientes tales como hectorita, bentonita, montmorillonita, talco y/o mica, ácidos silícicos, en particular sílices pirógenas, hidróxidos tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio o cargas orgánicas tales como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o polvo de polímero; Además, se hace referencia a Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«.

60 **Copolímero según la invención como componente (C)**

La composición de recubrimiento según la invención contiene el copolímero según la invención como componente (C). La composición de recubrimiento según la invención contiene preferiblemente el copolímero (C) usado como aditivo promotor de la adhesión en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 15 % en peso, en particular preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 1,0 a 10 % en peso, más preferiblemente en una cantidad en un rango de 1,5 a 9 % en peso, en particular en una cantidad en un rango de 2,0 a 8 % en peso, cada uno con base en el contenido total de sólidos de la composición de recubrimiento.

La composición de recubrimiento de la invención preferiblemente contiene

la al menos una resina polimérica (A1) en una cantidad que varía de 7,5 a 30 % en peso, con base en el peso total de la composición de recubrimiento,

10 el presente dado el caso al menos un agente de reticulación (A2) en una cantidad en un intervalo de 2,5 a 15 % en peso, con base en el peso total de la composición de recubrimiento, y

que contiene al menos un pigmento (B) en una cantidad que varía de 0,5 a 20 % en peso, con base en el peso total de la composición de recubrimiento,

15 en la que las cantidades de los componentes contenidos en la composición de recubrimiento contienen agua, (A1), (B), (C) y dado el caso al menos un componente adicional contenido en el mismo (D) y/o (A2), y/u dado el caso presente en el mismo un disolvente orgánico hasta sumar 100 % en peso,

en particular si el al menos un copolímero (C) usado como un aditivo que imparte adherencia está presente en una cantidad en un intervalo de 0,5 a 15 % en peso, con base en el contenido total de sólidos de la composición de recubrimiento.

20 **Procedimiento para la preparación de la composición de recubrimiento según la invención**

Otro objeto de la presente invención es un proceso para la preparación de la composición de recubrimiento según la invención. El procedimiento de la invención comprende al menos la etapa de mezclar los componentes agua, (A1), dado el caso (A2), (B) y (C) y dado el caso otros componentes tales como (D) y/o disolvente orgánico.

25 La preparación de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención no tiene, desde un punto de vista metodológico, características especiales, pero tiene lugar de acuerdo con los procedimientos habituales y conocidos. La etapa de mezclar el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente por medio de un agitador de alta velocidad, tanque agitado o disolvente, por ejemplo un disolvente en línea.

Uso de la composición de recubrimiento según la invención

30 Otro objeto de la presente invención es el uso de la composición de recubrimiento según la invención para recubrir al menos parcialmente un sustrato con una capa de laca base.

Todas las realizaciones preferidas descritas anteriormente en relación con la composición de recubrimiento de la invención y el copolímero aditivo que imparte adhesión de la presente invención son también realizaciones preferidas de la composición de recubrimiento de la presente invención para usar al menos parcialmente en el recubrimiento de un sustrato con una capa de laca base.

35 **Sustrato al menos parcialmente recubierto**

Un objeto adicional de la presente invención es un sustrato que está al menos parcialmente recubierto con la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención. Los sustratos usados son preferiblemente los sustratos plásticos ya mencionados, esto es, sustratos de o basados en al menos un plástico.

40 Los sustratos al menos parcialmente recubiertos son adecuados para el campo de la pintura de vehículos estética y técnicamente exigente, en particular la pintura de automóviles. Los sustratos al menos parcialmente recubiertos, tales como sustratos plásticos, en particular los sustratos, tales como sustratos plásticos, que están recubiertos al menos parcialmente con un sistema multicapa obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención, pueden usarse como partes de vehículos y piezas de montaje y accesorios del vehículo tanto para el interior como para el exterior de los vehículos. Además de una excelente adhesión de los recubrimientos o recubrimientos de múltiples capas producidos, también se puede lograr un efecto decorativo bueno y variable.

Procedimiento para recubrir al menos parcialmente un sustrato con una capa de laca base

Un objeto adicional de la presente invención es un proceso para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato con una capa de laca base que comprende al menos una etapa (1),

(1) poniendo en contacto al menos parcialmente el sustrato con la composición de recubrimiento de la invención.

Todas las realizaciones preferidas de las composiciones de recubrimiento descritas anteriormente en relación con la composición de recubrimiento según la invención son también realizaciones preferidas de la composición de recubrimiento según la invención para usar en el procedimiento de acuerdo con la invención para recubrir al menos parcialmente un sustrato con una capa de laca base.

- 5 La aplicación de la composición de recubrimiento acuosa de la invención a un sustrato tal como un sustrato plástico, esto es, el contacto según la etapa (1) puede llevarse a cabo mediante todos los procedimientos de aplicación habituales, tales como, por ejemplo, pulverización, recubrimiento con cuchilla, cepillado, vertido, inmersión, impregnación, goteo o laminado, preferiblemente mediante aplicación por pulverización. En este caso, el sustrato por recubrir puede permanecer en reposo como tal, moviéndose el dispositivo o sistema de aplicación. Sin embargo, el
- 10 sustrato por recubrir también puede moverse, con el sistema de aplicación en reposo con relación al sustrato o moviéndose de una manera adecuada. Preferiblemente, se usan procedimientos de aplicación por pulverización, tales como pulverización con aire comprimido (aplicación neumática), pulverización sin aire, alta rotación, aplicación de pulverización electrostática (ESTA), dado el caso combinada con aplicación de pulverización en caliente, tal como pulverización en caliente con aire caliente.
- 15 La aplicación de la composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la invención tiene lugar en los espesores de capa habituales y conocidos, por ejemplo en espesores de capa de película húmeda de 10 a 200 micrómetros, preferiblemente de 50 a 150 micrómetros. Los espesores de la capa de película seca resultante después del curado están entonces, por ejemplo, en el intervalo de 2 a 40 micrómetros, en particular de 5 a 20 micrómetros.

20 Un objeto adicional de la presente invención es una capa de laca base obtenible mediante el proceso de acuerdo con la invención.

Proceso para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato con un sistema de pintura multicapa

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para recubrir al menos parcialmente un sustrato con un recubrimiento multicapa que comprende al menos los pasos de

25 (1) al menos parcialmente poner en contacto el sustrato con la composición de recubrimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 para aplicar al menos parcialmente una capa de recubrimiento base al sustrato y

(2) aplicar una capa adicional, preferiblemente una capa transparente, a la capa de capa base aplicada después de la etapa (1).

30 Todas las realizaciones preferidas descritas anteriormente en relación con la composición de recubrimiento según la invención y el copolímero usado como aditivo que imparte adherencia, también son realizaciones preferidas de la composición de recubrimiento según la invención con respecto a su uso en el procedimiento según la invención para recubrir al menos parcialmente un sustrato con un recubrimiento multicapa.

35 Habitualmente, se aplica una capa adicional, en particular una capa de capa transparente, a la capa de capa base aplicada de acuerdo con la etapa (1). La capa de laca base se seca preferiblemente antes de la aplicación de la capa de laca transparente según la etapa (2). El término "secado" en el contexto de la presente invención significa preferiblemente la eliminación del disolvente de la pintura aplicada. Dependiendo de la naturaleza del aglutinante, puede conducir, por supuesto, a la aparición de reacciones de reticulación aquí. La red aún no está completa. Esto significa que no se produce ningún recubrimiento de laca endurecida. El secado puede hacerse inicialmente a temperatura ambiente (20 a 23 °C) durante 5 a 30, preferiblemente 10 a 20 minutos y luego a temperaturas de 30 a 90 °C, en particular de 50 a 80 °C durante también de 5 a 30, preferiblemente de 10 a 20 minutos.

40 Como es sabido, una capa transparente es un material de recubrimiento que, después de la aplicación y el curado, forma un recubrimiento transparente (la capa de laca transparente) con propiedades protectoras y/o decorativas. Las propiedades de protección son, por ejemplo, la resistencia al rayado y la resistencia a la intemperie, en particular la resistencia a los rayos UV. Como una propiedad decorativa, por ejemplo, se entiende un buen brillo. Las capas transparentes que se usarán son las capas transparentes comúnmente usadas en el campo del recubrimiento de

45 plásticos, cuya selección y uso son conocidas por las personas expertas en la técnica (véase también aquí Römpf-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 325).

50 Los procedimientos generales de aplicación de la capa transparente corresponden a los descritos anteriormente para la capa base. La aplicación de la capa transparente se lleva a cabo en los espesores de capa habituales y conocidos, por ejemplo en espesores de capa de película húmeda de 50 a 250 micrómetros, preferiblemente de 100 a 180 micrómetros. Los espesores de la capa de película seca resultante después del curado están entonces, por ejemplo, en el intervalo de 15 a 80 micrómetros, en particular de 25 a 50 micrómetros.

55 El curado de la capa base (aplicada de acuerdo con la etapa (1)) y la capa transparente (aplicada de acuerdo con la etapa (2)) se llevan a cabo preferiblemente juntos. Esto no tiene características de procedimiento, pero tiene lugar por los procedimientos habituales y bien conocidos, como el calentamiento en un horno de convección o mediante la irradiación con lámparas IR. También es posible el curado actínico mediante, por ejemplo, radiación UV en sistemas de curado por radiación. Las condiciones de curado, en particular las temperaturas de curado, dependen, por

ejemplo, de la sensibilidad a la temperatura de los sustratos usados o de la elección de los aglutinantes usados. Por lo tanto, el curado se puede llevar a cabo, por ejemplo, en el intervalo de temperatura ambiente (20 a 23 °C) o a temperaturas elevadas en el intervalo de, por ejemplo, 40 °C a 120 °C, preferiblemente de 60 °C a 90 °C. La duración de la fase de curado se elige individualmente y depende, entre otros, de los factores ya mencionados (por ejemplo, elección del aglutinante y/o las temperaturas de curado). Por ejemplo, el curado puede tener lugar durante un período de 5 a 120 minutos, preferiblemente de 10 minutos a 40 minutos. El curado también puede preceder dado el caso a una fase de ventilación o presecado, por ejemplo a temperatura ambiente durante un período de 1 a 60 minutos. Qué condiciones de curado deben aplicarse a qué sustratos y/o composiciones de recubrimiento está dentro de la experiencia de la técnica, de modo que los expertos en la técnica pueden ajustar y seleccionar las condiciones.

Otro objeto de la presente invención es un recubrimiento multicapa obtenible mediante el proceso de acuerdo con la invención.

Procedimientos de determinación

1. Determinación de contenido no volátil:

El contenido no volátil (contenido de sólidos) se determina según DIN EN ISO 3251 (fecha: 1.6.2008). En este caso, se pesa 1 g de muestra en un plato de aluminio previamente seco y se seca durante 60 minutos a 130 °C en un horno de secado, se enfría en un desecador y luego se pesa de nuevo. El residuo con base en la cantidad total de la muestra usada corresponde a la fracción no volátil.

2. Determinación del índice de acidez:

La determinación del índice de acidez se lleva a cabo de acuerdo con DIN EN ISO 2114 (fecha: junio de 2002), usando el "procedimiento A". El índice de acidez especificado corresponde al índice de acidez total especificado en la norma DIN. Los ácidos libres contenidos en la muestra se valoran con una solución patrón de hidróxido de potasio en presencia de un indicador de color. El índice de acidez corresponde a la masa de hidróxido de potasio en mg, que se requiere para la neutralización de 1 g del compuesto de ensayo en las condiciones especificadas en DIN EN ISO 2114.

3. Determinación del número de OH (número de hidroxilo):

El número de OH se determina de acuerdo con DIN 53240-2 (fecha: noviembre de 2007). Los grupos OH reaccionan por acetilación con un exceso de anhídrido acético. Posteriormente, el exceso de anhídrido acético se convierte por adición de agua a ácido acético y se vuelve a valorar todo el ácido acético con KOH etanólico. El número de OH indica la cantidad de KOH en mg, que es equivalente a la cantidad de ácido acético unida en la acetilación de 1 g del compuesto por analizar.

4. Determinación del peso molecular promedio en número y en peso:

La determinación del promedio numérico (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w) se lleva a cabo mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con tetrahidrofurano como eluyente y usando un estándar de poliestireno y se basa en DIN 55672-1 (fecha: agosto de 2007). Como material de columna, se usa un copolímero de estireno-divinilbenceno. Además, la polidispersidad (relación de peso molecular medio ponderado (M_w) a peso molecular medio numérico (M_n)) se puede determinar mediante este procedimiento.

5. Determinación de la adhesión

La adhesión entre una capa de recubrimiento base aplicada al sustrato usado (que puede obtenerse aplicando la composición de recubrimiento de la invención o una composición de recubrimiento comparativa a un sustrato) y el propio sustrato puede determinarse y evaluarse mediante el procedimiento descrito a continuación.

Se realiza una prueba de chorro de vapor según DIN EN ISO 55662 (fecha: diciembre de 2009). Esto es seguido por una evaluación por medio de un sistema de calificación.

Se dirige un chorro de vapor durante un minuto a una temperatura de 60 °C a 67 bar a una distancia de 10 cm perpendicular al sustrato recubierto que se va a examinar. Posteriormente, la adhesión se evalúa mediante un sistema de clasificación con grados 0 a 5, donde se otorga el grado 0 para los recubrimientos que no tienen rastros visibles después del tratamiento con chorro de vapor (muy buena adhesión) y el grado 5 para recubrimientos, que se otorgan después de la prueba de chorro de vapor que tenían áreas claramente separadas (adhesión insuficiente).

Dado el caso, el sustrato recubierto por examinar puede someterse a la intemperie en una cámara climática antes de llevar a cabo la prueba de chorro de vapor según DIN EN ISO 55662, esto es, almacenamiento en condiciones climáticas constantes según DIN EN ISO 6270-2 CH; Fecha: septiembre de 2005). Los sustratos recubiertos examinados se almacenan durante 10 días en la cámara climática a 100 % de humedad y 40 °C. Posteriormente, la adhesión de las muestras se examina 24 h después de retirarlos de la cámara climática por medio de la prueba de

chorro de vapor descrita anteriormente, y luego la adhesión se evalúa por medio del sistema de bastón descrito anteriormente.

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos sirven para ilustrar la invención, pero no deben interpretarse como limitativos.

5 Ejemplos y ejemplos comparativos

A menos que se indique lo contrario, las cifras son en partes en peso y los porcentajes son en peso.

1. Preparación de composiciones de recubrimiento y composiciones de recubrimiento comparativas de la invención

1.1 Preparación de copolímeros según la invención

10 Copolímero 1

El copolímero 1 se prepara partiendo de los componentes dados en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1:

Posición	Componentes usados para preparar Copolímero 1	Partes en peso
1	Metil etil cetona (MEK)	47,31
2	Iniciador 1: peroxi-2-etilhexanoato de tert-butilo (TBPEH)	3,23
3	Monómeros 1:	
	acrilato de n-butilo	6,65
	estireno	8,40
	2-acrilato de hidroxietilo	5,38
	ácido acrílico	1,08
4	Iniciador 2:	
	peroxi-2-etilhexanoato de tert-butilo (TBPEH)	3,23
5	Monómeros 2:	
	acrilato de n-butilo	8,73
	estireno	9,12
	mixta 1	4,30
	C17A	2,15
	ácido acrílico	0,43
6	dimetiletanolamina	0,63

ES 2 690 850 T3

Posición	Componentes usados para preparar Copolímero 1	Partes en peso
7	glicol n-butil	5,98
8	Agua desionizada	53,87

La mezcla 1 es una mezcla de monómeros disponible comercialmente de BASF que contiene un 25 % en peso de metacrilato de ureidometilo (UMA) y un 75 % en peso de metacrilato de metilo. C17A es un monómero que tiene un grupo acrilato a la que está unido un radical alquilo C₁₇ ramificado.

- 5 La posición 1 se coloca en un reactor y se calienta a 75 °C. A esta temperatura, comienzan a agregarse las posiciones 2 y 3. La posición 3 se dosifica uniformemente durante un período de 2 horas y la posición 2 durante un período de 2,5 horas. Después de completar las 2,5 horas, la polimerización se continúa durante un período de 30 minutos. Las posiciones 4 y 5 se añaden a esta mezcla, y la posición 5 se dosifica uniformemente durante un período de 2 horas y la posición 4 durante un período de 2,5 horas. Después de completar las 2,5 horas, la polimerización se continúa durante un período de 30 minutos.

15 La mezcla obtenida después de la adición de las posiciones 6 y 7 tiene un contenido de sólidos del 49,5 % en peso, un índice de acidez de 22,3 mg de KOH por g de sólidos de esta mezcla y un índice de OH de 54 mg de KOH por g de sólidos de esta mezcla. Después de la adición de la posición 8, se obtiene una dispersión acuosa que tiene un pH de 9,1 y un contenido de sólidos de 24,6 % en peso. El copolímero 1 contenido en la dispersión acuosa tiene un peso molecular medio numérico de 4.639 g/mol y un peso molecular promedio en peso de 18.590 g/mol.

La dispersión acuosa resultante del copolímero 1 se usa como se describe en la Sección 1.3 a continuación.

Copolímero 2

El copolímero 2 se prepara a partir de los componentes dados en la Tabla 2 a continuación.

Sipomer WAM II es metacrilamidoetilenurea, un monómero disponible comercialmente de Rhodia.

20

Tabla 2:

Posición	Componentes usados para preparar el copolímero 2	Partes en peso
1	Metil etil cetona (MEK)	48,89
2	Iniciador 1:	
	peroxi-2-etilhexanoato de tert-butilo (TBPEH)	3,33
3	Monómeros 1:	
	acrilato de n-butilo	6,87
	estireno	8,68
	2acrilato de hidroxietilo	5,56
	ácido acrílico	1,11
4	Iniciador 2:	
	peroxi-2-etilhexanoato de tert-butilo (TBPEH)	3,33
5	Monómeros 2:	

Posición	Componentes usados para preparar el copolímero 2	Partes en peso
	acrilato de n-butilo	10,13
	estireno	9,43
	Sipomer WAM II	1,11
	C17A	1,11
	ácido acrílico	0,44
6	dimetiletanolamina	0,63
7	glicol n-butil	5,98
8	Agua desionizada	53,87

La posición 1 se coloca en un reactor y se calienta a 75 °C. A esta temperatura, las posiciones 2 y 3 comienzan a agregarse. La posición 3 se dosifica uniformemente durante un período de 2 horas y la posición 2 durante un período de 2,5 horas. Después de completar las 2,5 horas, la polimerización se continúa durante un período de 30 minutos. Las posiciones 4 y 5 se añaden a esta mezcla, y la posición 5 se dosifica uniformemente durante un período de 2 horas y la posición 4 durante un período de 2,5 horas. Después de completar las 2,5 horas, la polimerización se continúa durante un período de 30 minutos.

La mezcla obtenida después de la adición de las posiciones 6 y 7 tiene un contenido de sólidos del 48,7 % en peso, un índice de ácido de 31,2 mg de KOH por g de sólidos de esta mezcla y un índice de OH de 60 mg de KOH por gramo de sólidos. Mezclando después de la adición de la posición 8, se obtiene una dispersión acuosa que tiene un pH de 7,6 a 9,1 y un contenido de sólidos de 23 a 28 % en peso. El copolímero 2 contenido en la dispersión acuosa tiene un peso molecular medio numérico de 4.071 g/mol y un peso molecular promedio en peso de 13.540 g/mol.

La dispersión acuosa resultante del copolímero 2 se usa como se describe en el punto 1.3 a continuación.

Copolímero 3

El copolímero 3 se prepara análogamente al copolímero 1, con la diferencia de que en lugar de C17A se usa un monómero C13A. El monómero C13A es un monómero que tiene un grupo acrilato al que está unido un radical alquilo C₁₃ ramificado

1.2 Preparación de copolímeros no de la invención (copolímeros comparativos)

Se preparan un total de dos copolímeros diferentes no de la invención (copolímeros comparativos) VC1 y VC2.

Los copolímeros VC1 y VC2 se preparan análogamente al copolímero 1, con la diferencia de que en lugar de C17A en el caso de VC1 se usa un monómero C9A y en el caso de VC2 se usa un monómero C16C18A. El monómero C9A es un monómero que tiene un grupo acrilato al que está unido un radical alquilo C₉ ramificado. El monómero C16C18A es una mezcla de dos monómeros, teniendo cada uno un grupo acrilato, al que está unido un radical alquilo C₁₆ lineal (no ramificado) o un radical alquilo C₁₈ lineal (no ramificado).

1.3 Preparación de composiciones de recubrimiento según la invención

La dispersión acuosa que contiene el copolímero 1 según la invención o la dispersión acuosa que comprende el copolímero 2 según la invención o la dispersión acuosa que contiene el copolímero 3 según la invención se usan en cada caso para producir composiciones de recubrimiento acuosas según la invención que son adecuadas para producir una capa de laca base sobre un sustrato.

Inicialmente, se preparan un total de tres capas base acuosas 1, 2 y 3 usando los componentes enumerados en la Tabla 3 a continuación en el orden indicado en la Tabla 3. El porcentaje en peso en relación con cada uno de los componentes se refiere en cada caso al peso total del material de recubrimiento base acuoso particular 1, 2 o 3.

ES 2 690 850 T3

El Laponite RD es un agente tixotrópico comercial. Pluriol P900 es un polietilenglicol comercial. Viscalex HV 30 es un auxiliar reológico comercial. Foamstar MF324 es un antiespumante comercial. Cymel 327 y 1133 son resinas comerciales de melamina-formaldehído. La pasta de pigmento 1 es una dispersión al 10 % (% en peso) del pigmento "Russ Monarch 1400" en agua. La pasta de pigmento 2 es una dispersión al 50 % (50 % en peso) del pigmento "Titanrutil 2310" en agua. La pasta de pigmento 3 es una pasta de tinte azul a base de poliácrlato. La pasta de pigmento 4 es una pasta de tinta blanca a base de poliácrlato. La pasta de pigmento 5 es una pasta de tinte negro a base de poliéster. La pasta de pigmento 6 es una pasta de tinte rojo a base de poliácrlato. El pigmento de efecto aluminio usado es una dispersión que tiene un contenido de sólidos del 65 % en peso. La dimetiletanolamina se usa en forma de una solución acuosa (10 % en peso en agua). Parocryl VP 567750 es una dispersión comercial de una resina de acrilato OH-funcional en disolventes orgánicos.

Tabla 3: Preparación de las capas base acuosas 1 a 3:

Componentes usados para la preparación de las capas base 1 a 3	Cantidad de capa base 1 [% en peso]	Cantidad de capa base 2 [% en peso]	Cantidad de capa base 3 [% en peso]
Laponite RD	19,20	32,99	19,72
agua	9,82	13,68	18,21
Dispersión comercialmente disponible de una resina de poliuretano con funcionalidad OH (contenido de agua: 66,0 % en peso, contenido de disolventes orgánicos: 6,3 % en peso)	32,96	15,09	17,21
Dispersión comercialmente disponible de una resina de poliéster OH-funcional (contenido de agua: 17,7 % en peso, contenido de disolventes orgánicos: 20,0 % en peso)	3,17	7,70	5,60
n-butoxi propanol	2,11	-	-
n-butil glicol	-	4,05	6,60
Resina de melamina-formaldehído comercialmente disponible (isobutil/metil eterificada, 93 % en peso de contenido de sólidos)	-	-	4,58
Cymel 327	4,40	-	-
Cymel 1133	-	3,54	-
TMDD BG 52 (agente humectante comercial)	0,53	-	-
TMDD BG 54 (agente humectante comercial)	-	2,02	-
dimetiletanolamina	1,58	-	-
Dispersión comercialmente disponible de una resina de acrilato con funcionalidad OH (contenido de agua: 49,5 % en peso, contenido de disolventes orgánicos: 13,0 % en peso)	5,38	-	-
Parocryl VP 567750	-	5,17	4,40
Foamstar MF324	0,53	-	-

ES 2 690 850 T3

Componentes usados para la preparación de las capas base 1 a 3	Cantidad de capa base 1 [% en peso]	Cantidad de capa base 2 [% en peso]	Cantidad de capa base 3 [% en peso]
etilhexanol	4,22	-	1,56
BYK 347 (agente humectante comercial)	0,53	-	-
BYK 346 (agente humectante comercial)	-	-	0,66
Pluriol P900	2,11	1,01	1,79
isopropanol	2,32	-	-
Viscalex HV 30	0,42	4,00	-
Pasta de pigmento 1	10,68	-	-
Pasta de pigmento 2	0,04	-	-
Pasta de pigmento 3	-	0,04	-
Pasta de pigmento 4	-	0,20	-
Pasta de pigmentos 5	-	-	0,89
Pasta de pigmentos 6	-	-	13,30
Pigmento de efecto aluminio	-	5,43	-
Dipropilenglicol metil éter	-	5,08	-
Pigmento rojo	-	-	3,02
Pigmento de efecto mica	-	-	2,46

Composiciones de recubrimiento B1a-C1, B1b-C1 y B1c-C1

5 Para preparar las composiciones de recubrimiento B1a-C1, B1b-C1 y B1c-C1 de acuerdo con la invención, se añadió el material de recubrimiento base acuoso 1 que contiene 2,5 % en peso (B1a), 5 % en peso (B1b) o 7,5 % en peso (B1c), del copolímero 1, en cada caso con base en el contenido total de sólidos de la capa base acuosa 1, y la mezcla resultante se agitó por medio de un agitador de laboratorio (260-1.820 rpm). La cantidad de 2,5 % en peso, 5 % en peso y 7,5 % en peso, respectivamente, del copolímero 1 se refiere en cada caso al copolímero como tal, es decir, se basa en el contenido de sólidos del copolímero 1 en la dispersión acuosa que contiene el copolímero 1, que se obtiene como se describe en el punto 1.1.

10 Composiciones de recubrimiento B1a-C2, B1b-C2 y B1c-C2

15 Para preparar las composiciones de recubrimiento B1a-C2, B1b-C2 y B1c-C2 de acuerdo con la invención, se añadió el material de recubrimiento base acuoso 1 que contiene 2,5 % en peso (B1a), 5 % en peso (B1b) o 7,5 % en peso (B1c), del copolímero 2, en cada caso con base en el contenido total de sólidos de la capa base acuosa 1, y la mezcla resultante se agitó por medio de un agitador de laboratorio (260-1.280 rpm). La cantidad de 2,5 % en peso, 5 % en peso y 7,5 % en peso, respectivamente, de los copolímeros 2 se refiere en cada caso al copolímero como tal, esto es, se basa en el contenido de sólidos del copolímero 2 en la dispersión acuosa que contiene el copolímero 1, que se obtiene como se describe en el punto 1.1.

Composiciones de recubrimiento B2-C1 y B3-C1, así como B2-C2 y B3-C2

Para preparar las composiciones de recubrimiento B2-C1 y B3-C1 según la invención, el 5 % en peso del copolímero 1, con base en el contenido total de sólidos de la capa base acuosa 2, se añade a la capa base acuosa ya la mezcla resultante por medio de un agitador de laboratorio (260-1.820 rpm). Para preparar las composiciones de recubrimiento B2-C2 y B3-C2 según la invención, se añaden 35 % en peso del copolímero 2, con base en el contenido de sólidos total de la capa base acuosa 3, a la capa base acuosa y a la mezcla resultante por medio de un agitador de laboratorio (260-1.820 rpm). La cantidad de 5 % en peso de copolímero 1 o copolímero 2 se refiere en cada caso al copolímero como tal, esto es, se basa en el contenido de sólidos del copolímero 1 o 2 en la dispersión acuosa que contiene el copolímero 1 o 2, que se obtiene como se describe en el punto 1.1.

10 Composición de recubrimiento B1-C3

Para preparar la composición de recubrimiento B1-C3 según la invención, se añade 5 % en peso del copolímero 3, referido en cada caso al contenido de sólidos total de la capa base acuosa 1, y la mezcla resultante se agita por medio de un agitador de laboratorio (260-1.280 rpm).

1.4 Preparación de composiciones de recubrimiento comparativas

15 V1 y V2 y V3

Como composiciones de recubrimiento comparativas V1, V2 y V3, respectivamente, se usa la capa base acuosa (no aditiva) 1 (V1), la capa base acuosa 2 (V2) y la capa base acuosa 3 (V3), esto es, en cada caso, una de dichas capas base que no contiene ningún copolímero usado de acuerdo con la invención.

V4a y V4b

20 Para preparar dos composiciones de recubrimiento de comparación V4a y V4b, se añade 1 a 5 % en peso del copolímero comparativo VC1 (V4a) o el copolímero comparativo VC2 (V4b), con base en el contenido total de sólidos del material de capa base acuosa 1, y la mezcla resultante se agitó mediante un agitador de laboratorio (260-1.820 rpm).

V5a y V5b

25 Para preparar dos composiciones de recubrimiento comparativo V5a y V5b, el material de recubrimiento base acuoso 1 contiene 2,5 % en peso (V5a) o 5,0 % en peso (V5b) de un promotor de adhesión comercialmente disponible (Hardlen NA 3002 de Toyobo), con base en cada caso, se agitó el contenido total de sólidos de la capa base acuosa 1, y se mezcló la mezcla resultante por medio de un agitador de laboratorio (260-1.280 rpm). La cantidad de promotor de adhesión comercialmente disponible se basa en el contenido de sólidos del promotor de adhesión comercialmente disponible. Hardlen NA 3002 de Toyobo es una poliolefina clorada.

30 V6a y V6b

Para la preparación de dos composiciones de recubrimiento comparativas V6a y V6b, la capa base acuosa 1 se mezcla con 1,0 % en peso (V6a) o 2,0 % en peso (V6b) de un promotor de adhesión comercialmente disponible (Byk 4500 de BYK Chemie), con base en cada caso, se agitó el contenido total de sólidos de la capa base acuosa 1, y se mezcló la mezcla resultante por medio de un agitador de laboratorio (260-1.280 rpm). La cantidad de promotor de adhesión comercialmente disponible se basa en el contenido de sólidos del promotor de adhesión comercialmente disponible.

35 **2. Preparación de sustratos recubiertos usando una de las composiciones de recubrimiento de la invención o una composición de recubrimiento comparativa**

40 Los sustratos usados son diversos sustratos plásticos, cada uno en forma de placas de prueba que tienen un área de 10 cm x 10 cm x 0,3 cm. Se usan sustratos de polipropileno (PP) (sustrato T1) o polipropileno (PP-EPDM) modificados con copolímeros de etileno-propileno-dieno (sustrato T2) como sustratos plásticos. Los sustratos se someten a tratamiento flambeado durante 2 segundos.

45 Sobre el sustrato particular usado se dispone neumáticamente una composición de recubrimiento según la invención B1a-C1, B1b-C1, B1c-C1, B1a-C2, B1b-C2, B1c-C2, B2-C1, B3-C1, B2-C2 o B3-C2 o B1-C3 o una de las composiciones de recubrimiento comparativas V1, V2, V3, V4a, V4b, V5a o V5b o V6a o V6b. La capa base respectiva aplicada de esta manera se seca durante 10 minutos a temperatura ambiente (20-23 °C) y luego durante 10 minutos adicionales a 80 °C en un horno de aire circulante (temperatura del horno) (secado intermedio).

50 Luego, se aplica una capa transparente a cada uno de los sustratos plásticos recubiertos de la capa de recubrimiento base así obtenidos. La composición de la capa transparente usada en cada caso se reproduce en la Tabla 4 a continuación. Luego, el curado combinado de la capa base acuosa aplicada y la capa transparente se aplican durante 10 minutos a temperatura ambiente (20-23 °C) y luego durante 30 minutos a 80 °C en un horno de

convección (temperatura del horno). La capa de laca base tiene cada una un espesor de película seca de 15 µm y la capa de laca transparente tiene un espesor de película seca de 35 µm.

Tabla 4: Componentes usados para preparar la capa transparente

Componentes usados para preparar la capa transparente	Cantidad [% en peso]
Parocryl AC 30.3 (resina de acrilato a base de solvente)	50,93
Setal 82166 SS-55	25,51
ciclohexanona	3,91
Nafta disolvente 230 /290	1,95
Parocryl AC 30.3 (resina de acrilato a base de solvente)	9,78
Solución de Silicona F-2	1,54
Agente nivelador (solución al 5 % de Baysilon OL44)	0,49
Tinuvin 292 (estabilizador a la luz comercial)	0,93
Tinuvin 1130 (absorbente UV comercial)	0,93
Catalizador (solución al 1 % de dilaurato de dibutilestaño)	0,59
Hidroperóxido de cumilo (80 % de fuerza)	0,39
1 -Metoxipropilacetato-2	3,05

5 El porcentaje en peso en la Tabla 4 relacionado con cada uno de los componentes se refiere al peso total de la capa transparente.

De este modo, se obtienen las composiciones de recubrimiento B1a-C1, B1b-C1, B1c-C1, B1a-C2, B1b-C2, B1c-C2, B2-C1, B3-C1, B2-C2, B3-C2, B1- C3, V1, V2, V3, V4a, V4b, V5a o V5b, V6a o V6b y los sustratos recubiertos de laca transparente T1 (sustratos recubiertos T1-B1a-C1, T1-B1b-C1, T1-B1c-C1, T1-B1a -C2, T1-B1b-C2, T1-B1c-C2, T1-B2-C1, T1-B3-C1, T1-B2-C2 y T1-B3-C2 y T1-B1-C3 y T1-V1, T1 -V2 y T1-V3, así como T1-V4a, T1-V4b, T1-V5a y T1-V5b, así como T1-V6a y T1-V6b).

10

Además, se obtienen las composiciones de recubrimiento B1a-C1, B1b-C1, B1c-C1, B1a-C2, B1b-C2, B1c-C2, B2-C1, B3-C1, B2-C2, B3-C2, B1- C3, V1, V2, V3, V4a, V4b, V5a o V5b, así como los sustratos recubiertos de laca transparente T2 (sustratos recubiertos T2-B1a-C1, T2-B1b-C1, T2-B1c-C1, T2-B1a-C2, T2-B1b-C2, T2-B1c-C2, T2-B2-C1, T2-B3-C1, T2-B2-C2 y T2-B3-C2 y T2-B1-C3 y T2-V1, T2-V2 y T2-V3 y T2-V4a, T2-V4b, T2-V5a y T2-V5b).

15

De cada uno de los diferentes sustratos recubiertos, se prepara un total de 6 muestras y cada muestra se examina individualmente como se describe en la sección 3 a continuación. Posteriormente, se forma el valor medio respectivo.

3. Investigación de las propiedades de adhesión de los sustratos recubiertos

20 **3.1** La adhesión entre la capa de laca base aplicada al sustrato usado y el propio sustrato se determina y evalúa mediante el procedimiento descrito anteriormente (sin almacenamiento previo del respectivo sustrato recubierto en condiciones climáticas constantes) para los sustratos recubiertos enumerados en la Tabla 5.

La Tabla 5 resume los resultados:

ES 2 690 850 T3

Como se puede ver en la Tabla 5, usando el copolímero 1 o 2 o 3 de la invención en la composición de recubrimiento usada para preparar una capa de laca base, se puede lograr una mejora significativa en la adhesión al sustrato respectivo T1 o T2.

- 5 En particular, de los ejemplos comparativos T2-V4a y T2-V4b, se revela que el efecto de impartir adherencia de un copolímero comparativo cuya unidad estructural (S1) tiene un grupo alquilo lineal que tiene al menos 11 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado es insuficiente, pero teniendo menos de 11 átomos de carbono.

Tabla 5:

Sustrato recubierto	Evaluación de la adhesión entre la capa de laca base y el sustrato
T1-V1 (comparación)	4
T1-B1a-C1	0,5
T1-B1b-C1	0
T1-B1c-C1	0
T1-B1a-C2	0,5
T1-B1b-C2	0
T1-B1c-C2	0
T1-B1-C3	1
T2-V1 (comparación)	5
T2-V4a (comparación)	4,5
T2-V4b (comparación)	3,5
T2-B1a-C1	0
T2-B1b-C1	0,5
T2-B1c-C1	0
T2-B1a-C2	0
T2-B1b-C2	0
T2-B1c-C2	0,5
T2-B1-C3	2,5
T1-V2 (comparación)	3
T1-B2-C1	0,5
T1-B2-C2	0,5

Sustrato recubierto	Evaluación de la adhesión entre la capa de laca base y el sustrato
T1-V3 (comparación)	4
T1-B3-C1	0
T1-B3-C2	0
T2-V2 (comparación)	4
T2-B2-C1	0,5
T2-B2-C2	0
T2-V3 (comparación)	4
T2-B3-C1	0,5
T2-B3-C2	0

5 **3.2** La adhesión entre la capa de laca base aplicada al sustrato usado y el propio sustrato también se determina mediante el procedimiento descrito anteriormente, que incluye el almacenamiento previo del sustrato recubierto respectivo en las condiciones climáticas constantes descritas anteriormente según DIN EN ISO 6270-2 CH (Fecha: septiembre) 2005) para los sustratos recubiertos enumerados en la Tabla 6 y evaluados.

La Tabla 6 resume los resultados:

Tabla 6:

Sustrato recubierto	Evaluación de la adhesión entre la capa de laca base y el sustrato
T1-V1 (comparación)	3
T1-V6a (comparativo)	4
T1-V6b (comparación)	4
T1-V5a (comparación)	5
T1-V5b (comparación)	4
T1-B1a-C1	0
T1-B1b-C1	1
T1-B1c-C1	0
T1-B1b-C2	0
T1-B1c-C2	1

Sustrato recubierto	Evaluación de la adhesión entre la capa de laca base y el sustrato
T2-V1 (comparación)	3
T2-V5a (comparación)	0
T2-V5b (comparación)	0
T2-B1a-C1	0
T2-B1b-C1	0
T2-B1c-C1	0
T2-B1b-C2	1
T2-B1c-C2	1

5 Como se puede ver en la Tabla 6, usando el copolímero 1 o 2 de acuerdo con la invención en la composición de recubrimiento usada para preparar una capa de laca base, se puede lograr una mejora significativa en la adhesión al sustrato respectivo T1 o T2. Aunque también se puede lograr una buena adhesión a EPDM-PP (Sustrato T2) usando las composiciones de recubrimiento V5a y V5b, contienen poliolefinas cloradas con el promotor de adhesión comercial Hardlen NA 3002, que es indeseable por razones ecológicas, entre otras razones.

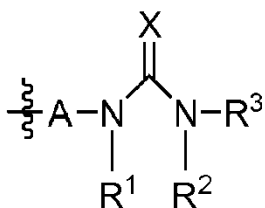
REIVINDICACIONES

1. Copolímero que se puede obtener por copolimerización de al menos tres monómeros etilénicamente insaturados, cada uno diferente entre sí, **caracterizado porque**

5 el copolímero presenta al menos tres unidades estructurales (S1) y (S2) y (S3), cada una diferente entre sí, en el que

cada unidad estructural (S1) presenta al menos un grupo alquilo ramificado que presenta al menos 11 átomos de carbono,

cada unidad estructural (S2) presenta al menos un grupo de urea unido a través de un grupo alquileo C₁₋₁₀, de fórmula general (I)



10 (I),

en la que

X representa O o S,

A representa un grupo alquileo C₁₋₁₀ y

R¹, R² y R³ cada uno independientemente el uno del otro representan H o un radical alquilo C₁₋₁₀ o

15 R¹ y R² juntos representan - (CR⁴R⁵)_n- y R³ tiene uno de los significados anteriores, en donde R⁴ y R⁵ son cada uno independientemente H o un radical alquilo C₁₋₆ y el parámetro n representa un número entero en el intervalo de 2 a 5,

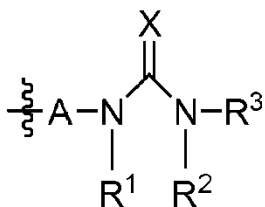
y cada unidad estructural (S3) presenta al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilo, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino y grupos epóxido, así como mezclas de los mismos.

20 2. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las unidades estructurales (S1), (S2) y (S3) se introducen en el copolímero por copolimerización de monómeros, cada uno de los cuales independientemente del otro presenta al menos un grupo (met)acrilóil como grupo etilénicamente insaturado.

3. El copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque**

25 cada unidad estructural (S1) presenta al menos un grupo alquilo ramificado que presenta al menos 13 átomos de carbono,

cada unidad estructural (S2) presenta al menos un grupo de urea unido mediante un grupo alquileo C₁₋₆, de fórmula general (I)



(I),

en el cual

30 X representa O o S,

A representa un grupo alquileo C₁₋₆, y

R^1 y R^2 juntos representan $-(CR^4R^5)_n-$ y R^3 representa H o radical alquilo C_{1-6} , donde R^4 y R^5 cada uno independientemente el uno del otro representan H o radical alquilo C_{1-6} , y el parámetro n representa un número entero en el intervalo de 2 a 5,

5 y cada unidad estructural (S3) presente presenta al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos carboxilo y grupos hidroxilo, así como mezclas de los mismos.

4. El copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el copolímero presenta al menos una unidad estructural adicional (S4) diferente de (S1) y (S2) así como de (S3), presentando cada unidad estructural (S4) al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilo C_{1-10} ramificados y no ramificados, grupos cicloalquilo C_{3-10} dado el caso sustituidos con al menos un grupo alquilo C_{1-6} , grupos aromáticos dado el caso sustituidos con al menos un grupo alquilo C_{1-6} , grupos aromáticos unidos a través de un grupo alqueno C_{1-6} y dado el caso sustituidos con al menos un grupo alquilo C_{1-6} y grupos cicloalquilo C_{3-10} unidos a través de un grupo alqueno C_{1-6} y dado el caso sustituidos con al menos un grupo alquilo C_{1-6} .

10

5. El copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el copolímero se puede obtener por copolimerización por radicales de

15 (s1) al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S1), en una cantidad en un intervalo del 0,5 al 15 % molar, con respecto a la cantidad total en % molar de todos los monómeros usados para preparar el copolímero,

20 (s2) al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S2), en una cantidad en un intervalo del 0,5 al 15 % molar, con respecto a la cantidad total en % molar de todos los monómeros usados para preparar el copolímero,

(s3) al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S3), en una cantidad en un intervalo del 5 al 50 % molar, con respecto a la cantidad total en % molar de todos los monómeros usados para preparar el copolímero, y

25 (s4) al menos un monómero etilénicamente insaturado capaz de formar la unidad estructural (S4), en una cantidad en un intervalo del 20 al 90 % molar, con respecto a la cantidad total en % molar de todos los monómeros usados para preparar el copolímero,

en donde la cantidad total de todos los monómeros (s1), (s2), (s3) y (s4) usados para la preparación del copolímero suma el 100 % molar.

30 6. Uso de al menos un copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores como aditivo promotor de la adhesión en una composición de recubrimiento acuosa adecuada para recubrir al menos parcialmente un sustrato con una capa de laca base.

7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** como sustrato se usa un sustrato compuesto o a base de al menos un plástico.

8. Composición acuosa de recubrimiento que comprende

35 al menos una resina polimérica (A1) y dado el caso al menos un agente de reticulación (A2),

al menos un pigmento (B), y

al menos un copolímero diferente de la resina polimérica (A1) y usado como aditivo promotor de la adhesión, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, como componente (C)

para recubrir al menos parcialmente un sustrato con una capa de laca base.

40 9. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada porque** la composición de recubrimiento comprende el copolímero (C) usado como aditivo promotor de la adhesión en una cantidad en un intervalo del 0,5 al 15 % en peso, con respecto a la fracción total de sólidos de la composición de recubrimiento.

45 10. La composición de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizada porque** la resina polimérica (A1) se selecciona del grupo que consiste en poliuretanos, poliésteres, resinas epoxídicas y poli(met)acrilatos, presentando cada uno grupos hidroxilo funcionales, así como mezclas de los mismos, y el agente de reticulación (A2) dado el caso presente comprende al menos un producto de condensación de melamina-formaldehído alquilado dado el caso y/o al menos un poliisocianato bloqueado.

50 11. Composición de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizada porque** la composición de recubrimiento comprende la al menos una resina polimérica (A1) en una cantidad en un intervalo del 7,5 al 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento,

el al menos un agente de reticulación (A2) presente dado el caso en una cantidad en un intervalo del 2,5 al 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento, y

el al menos un pigmento (B) en una cantidad en un intervalo del 0,5 al 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento,

5 en donde las cantidades de los componentes de agua, (A1), (B) y (C) presentes en la composición de recubrimiento, así como dado el caso al menos un componente adicional presente en el mismo (D), (A2) y/o dado el caso disolventes orgánicos presentes en el mismo suman un total del 100 % en peso.

12. Procedimiento para recubrir al menos parcialmente un sustrato con una capa de laca base, que comprende al menos un paso (1) de

10 (1) al menos parcialmente poner en contacto el sustrato con la composición de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.

13. Procedimiento para recubrir al menos parcialmente un sustrato con un sistema de pintura multicapa, que comprende al menos los pasos de

15 (1) al menos parcialmente poner en contacto el sustrato con la composición de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 para aplicar al menos parcialmente una capa de laca base al sustrato, y

(2) aplicar una capa de laca transparente a la capa de laca base aplicada por el paso (1).

14. Capa de laca base que se puede obtener por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, o un sistema de pintura de capas múltiples que se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13.

20 15. Sustrato recubierto al menos parcialmente con la composición de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 o por medio del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13.