

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 057**

51 Int. Cl.:

**B05D 7/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2014 PCT/EP2014/074912**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15090801**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2014 E 14800038 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3083078**

54 Título: **Procedimiento para producir un laqueado multicapa**

30 Prioridad:

**18.12.2013 EP 13198119**

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

**22.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STEINMETZ, BERNHARD;  
KRUMM, HOLGER;  
GOH, STEPHANIE PEI YII;  
HOFFMANN, PETER;  
REUTER, HARDY;  
JANKOWSKI, PEGGY y  
LUHMANN, NADIA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 728 057 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

Procedimiento para producir un laqueado multicapa

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un laqueado multicapa, en el que se prepara produce una capa de laca base o varias capas de laca base una directamente sobre la otra directamente sobre un sustrato metálico recubierto con un laqueado curado de electrodeposición, se prepara una capa de laca transparente directamente sobre una o sobre la capa superior de la pluralidad de capas de laca base, y luego se cura las una o más capas de laca base y la capa de laca transparente juntas. Además, la presente invención se refiere a un laqueado multicapa, que se preparó de acuerdo con el procedimiento según la invención.

10 Se conocen los laqueados multicapa en sustratos metálicos, por ejemplo, los laqueados multicapa en el sector de la industria automotriz. En general, estos laqueados multicapa comprenden, vistos desde el sustrato metálico, una capa de laca de electrodeposición, una capa aplicada directamente sobre la capa de laca de electrodeposición, generalmente denominada capa de relleno, al menos una capa que contiene pigmentos colorantes y/o de efecto, generalmente conocida como capa de laca base, así como una capa de laca transparente.

15 Se conocen las composiciones y funciones básicas de dichas capas y los medios de revestimiento necesarios para la construcción de estas capas, es decir, lacas de electrodeposición, los llamados rellenos, medios de revestimiento y lacas transparentes que contienen pigmentos colorantes y/o pigmentos de efecto conocidos como lacas base. Por ejemplo, la capa de laca de electrodeposición aplicada electroforéticamente sirve básicamente para proteger el sustrato de la corrosión. La llamada capa de relleno se utiliza principalmente para proteger contra el estrés mecánico como, por ejemplo, caída de piedras y también para rellenar las imperfecciones del sustrato. La siguiente capa, conocida como la capa de laca base, es la principal responsable de la producción de las propiedades estéticas como el color y/o los efectos como el flop, mientras que la capa de laca transparente posterior sirve en particular para la resistencia al rayado y el brillo del laqueado multicapa.

25 La producción de estos laqueados multicapa generalmente se realiza aplicando o depositando primero una laca de electrodeposición, en particular una laca de electrodeposición catódica, electroforéticamente sobre el sustrato metálico, por ejemplo, la carrocería de un automóvil. El sustrato metálico puede pretratarse de manera diferente antes de la deposición de la laca de electrodeposición, por ejemplo, se pueden aplicar recubrimientos de conversión conocidos tales como capas de fosfato, en particular capas de fosfato de zinc. El proceso de deposición de la capa de electrodeposición tiene lugar en general en las correspondientes piletas de electrodeposición. Después de la aplicación, el sustrato recubierto se retira de la piletta, se enjuaga opcionalmente y se evapora y/o se seca en forma intermedia y, finalmente, la laca de electrodeposición aplicada se cura. En este caso, se desean espesores de capa de aproximadamente 15 a 25 micrómetros. A continuación, el llamado relleno se aplica directamente a la capa de laca de electrodeposición curada, opcionalmente se evapora y/o se seca en forma intermedia y luego se cura. Para que la capa de relleno curada pueda cumplir con los objetos mencionados anteriormente, se desean grosos de capa de, por ejemplo, 25 a 45 micrómetros. Luego se aplica una laca base que contiene los llamados pigmentos colorantes y/o de efecto directamente sobre la capa de relleno curada, opcionalmente se ventila y/o se seca en forma intermedia y se aplica directamente sobre la capa de laca base así preparada sin curar por separado una laca transparente. Posteriormente, la capa de laca base y, opcionalmente, también la capa de laca transparente secada instantáneamente y/o secada en forma intermedia se curan juntas (procedimiento húmedo en húmedo). Mientras que la capa de laca base curada en general tiene espesores de capa comparativamente pequeños de, por ejemplo, 10 a 30 micrómetros, se desean espesores de capa de, por ejemplo, 30 a 60 micrómetros para la capa de laca transparente curada con el fin de lograr las propiedades tecnológicas de aplicación descritas. La aplicación de relleno, laca base y laca transparente se puede llevar a cabo, por ejemplo, a través de los métodos de aplicación de la aplicación de pulverización neumática y/o electrostática conocidos por los expertos en la técnica. El relleno y la laca base actualmente se utilizan cada vez más por razones ambientales como materiales de revestimiento acuoso.

45 Estos laqueados multicapa y procedimientos para su preparación se describen, por ejemplo, en el documento DE 199 48 004 A1, página 17, línea 37, a página 19, línea 22, o también en el documento DE 100 43 405 C1, columna 3, párrafo [0018], y columna 8, párrafo [0052] a columna 9, párrafo [0057], en relación con la columna 6, párrafo [0039] a columna 8, párrafo [0050].

50 A pesar de que los laqueados multicapa producidos de esta manera generalmente pueden cumplir con los requisitos de propiedades de tecnología de la aplicación y perfiles estéticos exigidos por la industria automotriz, la simplificación del proceso de fabricación descrito y comparativamente complejo se está convirtiendo hoy en día cada vez más en el foco de los fabricantes de automóviles por razones ambientales y económicas.

55 Por lo tanto, hay enfoques en los que se intenta prescindir de la etapa de curado separada del agente de recubrimiento aplicado directamente a la capa de laca de electrodeposición curada (del agente de recubrimiento denominado relleno en el marco del procedimiento estándar descrito anteriormente), que incluye opcionalmente reducir también el espesor de capa de la capa de recubrimiento producida a partir de este agente de recubrimiento. En el mundo de los especialistas, esta capa de recubrimiento, que no se cura por separado, a menudo se denomina capa de laca base (y ya no más capa de relleno) o, en contraste con una segunda capa de laca base aplicada, se conoce como la primera capa de laca base. A veces, incluso se intenta prescindir completamente de esta capa de

recubrimiento (en cuyo caso solo se prepara una capa de laca base directamente sobre la capa de electrodeposición, que se cubre con una laca transparente sin una etapa de curado separada, por lo que finalmente también se prescinde de una etapa de curado separada). Por lo tanto, en lugar de la etapa de curado por separado y una etapa de curado final adicional, solo se debe realizar una etapa de curado final después de la aplicación de todas las capas de recubrimiento aplicadas a la capa de laca de electrodeposición.

Especialmente la omisión de una etapa de curado separada del agente de recubrimiento aplicado directamente a la capa de laca de electrodeposición es muy ventajosa desde un punto de vista ecológico y económico. Entonces, esto lleva a un ahorro de energía, y todo el proceso de fabricación, por supuesto, puede ser mucho más estricto y rápido.

Por lo tanto, en lugar de la etapa de curado por separado, es una ventaja que la capa de recubrimiento producida directamente sobre la capa de laca de electrodeposición se ventile solo a temperatura ambiente y/o se seque en forma intermedia a elevadas temperaturas, sin llevar a cabo un curado, que se sabe que requiere temperaturas de curado regularmente elevadas y/o largos tiempos de curado.

Sin embargo, el problema es que, en esta forma de producción, en la actualidad, no se pueden obtener a menudo las propiedades tecnológicas de aplicación y estéticas requeridas.

De este modo, al prescindir del curado por separado de la capa de recubrimiento aplicada directamente a la capa de laca de electrodeposición, por ejemplo, la primera capa de laca base, antes de la aplicación de otros agentes de recubrimiento, por ejemplo, una segunda laca base y una laca transparente, pueden producirse inclusiones de aire, de disolvente y/o de humedad no deseadas que pueden manifestarse en forma de burbujas debajo de la superficie del laqueado general y pueden romperse durante el curado final. Los orificios resultantes en el laqueado, también llamadas picaduras, conducen a una apariencia visual desventajosa. La cantidad de disolvente orgánico o agua producida por la estructura general de la primera capa de laca base, la segunda capa de laca base y la laca transparente, así como la cantidad de aire introducida por la aplicación es demasiado grande para que la cantidad total se pueda escapar del laqueado multicapa sin un defecto durante la etapa de curado final. En el caso de un proceso de fabricación convencional como el descrito anteriormente, en el que la llamada capa de relleno se calcina por separado antes de la producción de una capa de laca base en general relativamente delgada (y, por lo tanto, que contiene solo relativamente poco aire, disolventes orgánicos y/o agua), la solución de este problema es evidentemente menos exigente.

Pero también en la producción de laqueados multicapa, en los cuales se prescinde por completo del uso del agente de recubrimiento denominado en el proceso estándar como relleno, es decir, sistemas en los cuales solo se aplica una llamada laca base directamente sobre la capa de laca de electrodeposición curada, uno se topa con frecuencia con los problemas descritos de las picaduras. Según la aplicación y el uso del laqueado multicapa por producir, al prescindir por completo del recubrimiento denominado capa de relleno en el proceso estándar, en general se requiere una capa de laca base más gruesa que los sistemas estándar para obtener las propiedades deseadas. Por lo tanto, también en este caso, el espesor total de capa de las capas de recubrimiento, que se deben curar en la etapa de curado final, es mucho mayor que en el proceso estándar, de modo que pueden ocurrir los correspondientes problemas con las picaduras.

A esto se añade el hecho de que hoy en día la sustitución de agentes de recubrimiento a base de disolventes orgánicos por agentes de recubrimiento acuosos es cada vez más importante para satisfacer las crecientes demandas de compatibilidad ambiental.

Por lo tanto, sería ventajoso tener un procedimiento para la producción de laqueados multicapa en el que sea posible prescindir de una etapa de curado separada, como se describió anteriormente, del agente de recubrimiento aplicado directamente sobre la capa de laca de electrodeposición, y el laqueado multicapa producido, sin embargo, tiene una excelente estabilidad a las picaduras.

El objeto de la presente invención era, por lo tanto, hallar un procedimiento para producir un laqueado multicapa sobre sustratos metálicos, en el que el agente de recubrimiento aplicado directamente sobre el laqueado de electrodeposición no se cure por separado, sino que este agente de recubrimiento se cure en vez de ello en una etapa de curado común con otras capas de recubrimiento aplicadas más adelante. A pesar de la simplificación de este procedimiento, los laqueados multicapa resultantes deberían presentar una excelente estabilidad a las picaduras para que los laqueados multicapa cumplan en especial con los requisitos estéticos de los fabricantes de automóviles y sus clientes. Además, dependiendo de los requisitos y el área de aplicación individual, debería ser posible proporcionar de esta manera recubrimientos multicapa en los que una o más capas de recubrimiento dispuestas entre la capa de laca de electrodeposición y la capa de laca transparente puedan tener espesores de capa variables y en los que, especialmente, no se produzcan problemas con las picaduras incluso con espesores de capa superiores. Al mismo tiempo, los agentes de recubrimiento aplicadas al laqueado de electrodeposición curado, pero antes de una laca transparente deben ser acuosos para satisfacer los requisitos crecientes del perfil ecológico de los laqueados.

Se encontró que los objetos indicados podrían lograrse mediante un nuevo procedimiento para producir un laqueado multicapa (M) sobre un sustrato metálico (S), que comprende

(1) preparación de una capa de laca de electrodeposición curada (E.1) sobre el sustrato metálico (S) mediante la aplicación electroforética de una laca de electrodeposición (e.1) al sustrato (S) y subsiguiente curado de la laca de electrodeposición (e.1),

5 (2) preparación (2.1) de una capa de laca base (B.2.1) o (2.2) de varias capas de laca base directamente sucesivas (B.2.2.x) directamente sobre la capa de laca de electrodeposición curada (E.1) mediante (2.1) aplicación de una laca base acuosa (b.2.1) directamente sobre la capa de laca de electrodeposición (E.1) o (2.2) aplicación directamente sucesiva de varias lacas base (b.2.2.x) a la capa de laca de electrodeposición (E.1).

10 (3) preparación de una capa de laca transparente (K) directamente sobre (3.1) la capa de laca base (B.2.1) o (3.2) de la capa de laca base superior (B.2.2.x) por aplicación de una laca transparente (k) directamente a (3.1) la capa de laca base (B.2.1) o (3.2) la capa de laca base superior (B.2.2.x),

(4) curado conjunto de (4.1) la capa de laca base (B.2.1) y la capa de laca transparente (K) o (4.2) de las capas de laca base (B.2.2.X) y la capa de laca transparente (K),

caracterizado porque

15 la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x) comprende al menos una dispersión acuosa que comprende al menos un copolímero (MP), en donde el copolímero (MP) puede prepararse mediante

(i) presentación de una dispersión acuosa de al menos un poliuretano, y luego

(ii) polimerización de una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados en presencia del poliuretano de (i), en donde

(a) se utiliza un iniciador soluble en agua,

20 (b) la adición de los monómeros olefínicamente insaturados tiene lugar de tal manera que en la solución de reacción no se excede una concentración del 6,0% en peso, referida a la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados utilizados para la polimerización, durante todo el tiempo de reacción, y

(c) la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados contiene al menos un monómero poliolefínicamente insaturado,

25 y

al menos un producto de reacción (R) hidroxifuncional lineal que tiene un índice de acidez inferior a 20 mg de KOH/g, en cuya preparación se usa al menos un compuesto (v) contiene dos grupos funcionales (v.1) y un radical hidrocarbonado alifático o aralifático (v.2) dispuesto entre los grupos funcionales con 12 a 70 átomos de carbono,

30 en donde la proporción del al menos un copolímero (MP) está en el intervalo del 2,0 al 30,0% en peso y la proporción de al menos un producto de reacción (R) está en el intervalo del 0,1 al 15% en peso, cada uno referido al peso total de la laca base (b.2.1) o de la al menos una laca base (b.2.2.x).

El procedimiento antes mencionado también se designa a continuación como el procedimiento de acuerdo con la invención y, por consiguiente, es el objeto de la presente invención.

35 Las realizaciones preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden encontrar en la siguiente descripción que figura más abajo y en las reivindicaciones secundarias.

La presente invención se refiere, además, a un laqueado multicapa que se ha producido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la producción de laqueados multicapa sin la necesidad de una etapa de curado separada de la capa de recubrimiento producida directamente sobre la capa de laca de electrodeposición. Para una mayor claridad, esta capa de recubrimiento se denomina en el contexto de la presente invención como una capa de laca base. En lugar del curado por separado, esta capa de laca base se cura junto con otras capas de laca base opcionalmente debajo de la capa de laca transparente y la capa de laca transparente. Sin embargo, la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención da como resultado laqueados multicapa que tienen una excelente estabilidad a las picaduras, de modo que se pueden construir incluso mayores espesores de  
45 capa de las capas de laca base correspondientes sin ninguna pérdida estética de la calidad. Además, es posible construir las capas de laca base correspondientes con agentes de recubrimiento acuosos, para así cumplir también los requisitos ecológicos.

Primero se han de explicar algunos términos utilizados en el contexto de la presente invención.

50 Si se hace referencia en el contexto de la presente invención a una norma oficial (por ejemplo, DIN o ISO) sin referencia al período de validez oficial, se entiende entonces la versión de la norma válida al momento de la

presentación o, si no hay una versión válida en ese momento, la última versión válida.

5 La aplicación de un agente de recubrimiento sobre un sustrato o la preparación de una capa de recubrimiento sobre un sustrato se entienden de la siguiente manera. El agente de recubrimiento respectivo se aplica de tal manera que la capa de recubrimiento producida a partir del mismo esté dispuesta sobre el sustrato, pero no necesariamente tiene que estar en contacto directo con el sustrato. Por ejemplo, otras capas pueden estar dispuestas entre la capa de recubrimiento y el sustrato. Por ejemplo, en la etapa (1), la capa de laca de electrodeposición curada (E.1) se forma sobre el sustrato metálico (S), pero se puede colocar un recubrimiento de conversión tal como una fosfatación de zinc como se describe a continuación entre el sustrato y la capa de laca de electrodeposición.

10 El mismo principio rige para la aplicación de un agente (b) de recubrimiento sobre una capa (A) de recubrimiento preparada por medio de otro agente (a) de recubrimiento o para la preparación de una capa (B) de recubrimiento sobre otra capa (A) de recubrimiento que está dispuesta, por ejemplo, sobre el sustrato metálico (S). La capa (B) de recubrimiento no necesariamente tiene que estar en contacto con la capa (A) de recubrimiento, simplemente tiene que estar dispuesta por encima de ella, es decir, en el lado de la capa (A) de recubrimiento que mira hacia fuera del sustrato metálico.

15 En contraste, la aplicación de un agente de recubrimiento directamente a un sustrato o la producción de una capa de recubrimiento directamente sobre un sustrato se entienden como sigue. El agente de recubrimiento respectivo se aplica de tal manera que la capa de recubrimiento producida a partir del mismo está dispuesta sobre el sustrato y está en contacto directo con el sustrato. En particular, no se dispone ninguna otra capa entre la capa de recubrimiento y el sustrato. Lo mismo rige naturalmente para la aplicación de un agente (b) de recubrimiento directamente a una capa (A) de recubrimiento producida por medio de otro agente (a) de recubrimiento o la producción de una capa (B) de recubrimiento directamente sobre otra capa (A) de recubrimiento que, por ejemplo, está dispuesta sobre el sustrato metálico (S). En este caso, las dos capas de recubrimiento están en contacto directo, por lo que están dispuestas directamente una encima de la otra. En particular, no hay más capa entre las capas (A) y (B) de recubrimiento.

25 El mismo principio rige, por supuesto, para una aplicación secuencial directa de agentes de recubrimiento o la producción de capas de recubrimiento directamente sucesivas.

En el contexto de la presente invención, por ventilación, secado intermedio y curado deben entenderse los contenidos conceptuales familiares para el experto en la técnica en relación con los procedimientos para la producción de laqueados multicapa.

30 Por lo tanto, el término ventilar se entiende básicamente como evaporar o dejar evaporar los disolventes orgánicos y/o agua de un agente de recubrimiento aplicado durante la producción de un laqueado a temperatura generalmente ambiente (es decir, temperatura ambiente), por ejemplo, de 15 a 35°C para una duración de, por ejemplo, de 0,5 a 30 minutos. Durante la ventilación, se evaporan los disolventes orgánicos y/o el agua contenidos en el agente de recubrimiento aplicado. En cualquier caso, dado que el agente de recubrimiento aún puede fluir directamente después de la aplicación y al comienzo de la ventilación, puede correr durante el proceso de ventilación. Sin embargo, por lo menos un agente de recubrimiento aplicado por rociado se aplica generalmente en forma de gotas y no en un espesor homogéneo. Sin embargo, es fluido por los disolventes orgánicos y/o el agua que contiene y, por lo tanto, puede formar una película de recubrimiento homogénea y lisa por el flujo. Al mismo tiempo, los disolventes orgánicos y/o el agua se evaporan sucesivamente, de modo que después de la fase de ventilación, se formó una capa de recubrimiento relativamente lisa, que contiene menos agua y/o disolvente en comparación con el agente de recubrimiento aplicado. Sin embargo, la capa de recubrimiento aún no está lista para su uso después de que se haya ventilado. Por ejemplo, ya no es fluida, pero sigue siendo blanda o pegajoso, posiblemente solo se seca. En particular, la capa de recubrimiento aún no está curada como se describe a continuación.

45 Por lo tanto, también se entiende que el secado intermedio significa evaporar o dejar evaporar los disolventes orgánicos y/o el agua de un agente de recubrimiento aplicado en el curso de la producción de un laqueado, en general a una temperatura de, por ejemplo, 40 a 90°C, elevada respecto de la temperatura ambiente, durante un período de, por ejemplo, de 1 a 60 minutos. Incluso con el secado intermedio, el agente de recubrimiento aplicado perderá una proporción de disolventes orgánicos y/o agua. Con respecto a un agente de recubrimiento particular, rige, por lo general, que el secado intermedio tiene lugar en comparación con la ventilación, por ejemplo, a temperaturas más altas y/o durante un período de tiempo más largo, de modo que, en comparación con la ventilación, se escapa una mayor proporción de disolventes orgánicos y/o de agua también de la capa de recubrimiento. Pero incluso por secado intermedio no se obtiene una capa de recubrimiento lista para usar, es decir, ninguna capa de recubrimiento curada como se describe a continuación. Por ejemplo, una secuencia típica de ventilación y secado intermedio sería ventilar la capa de recubrimiento aplicada durante 5 minutos a temperatura ambiente y luego secarla en forma intermedia a 80°C durante 10 minutos. Sin embargo, una distinción final entre los dos términos no es necesaria ni deseada. Para una mayor claridad, estos términos se utilizan para aclarar que puede tener lugar un acondicionamiento variable y secuencial de una capa de recubrimiento previo a uno de los curados descritos anteriormente, en el que, dependiendo del agente de recubrimiento, la temperatura de evaporación y el tiempo de evaporación, se puede evaporar una proporción más o menos alta de los disolventes orgánicos y/o el agua contenidos en el agente de recubrimiento. Opcionalmente, incluso una proporción de los

polímeros contenidos en el agente de recubrimiento ya pueden estar reticulados o entrelazados entre sí como un aglutinante como se describe a continuación. Sin embargo, tanto durante la ventilación como durante el secado intermedio, no se obtiene una capa de recubrimiento lista para usar, como es el caso del curado que se describe a continuación. Como resultado, el curado se diferencia claramente de la ventilación y del secado intermedio.

5 Por consiguiente, se entiende que el endurecimiento de una capa de recubrimiento significa la transferencia de dicha capa al estado listo para usar, es decir, a un estado en el que el sustrato equipado de la capa de recubrimiento respectiva se puede transportar, almacenar y usar como se pretende. Por lo tanto, una capa de recubrimiento curada ya no es particularmente blanda o pegajosa, sino que se acondiciona como una película de recubrimiento sólida, que ya no cambia significativamente sus propiedades, como la dureza o la adhesión al sustrato, incluso después de una  
10 exposición adicional a las condiciones de curado como se describe a continuación.

Como se sabe, los agentes de recubrimiento pueden curarse básicamente física y/o químicamente, dependiendo de los componentes contenidos tales como aglutinantes y agentes reticulantes. En el curado químico, se puede considerar el curado termoquímico y el curado actínico-químico. Un agente de recubrimiento, por ejemplo, si es curable en forma térmica-química, puede ser autorreticulable y/o externamente reticulable. En el contexto de la  
15 presente invención, la afirmación de que un agente de recubrimiento es autorreticulante y/o externamente reticulable significa que este agente de recubrimiento contiene polímeros como aglutinantes y, si es apropiado, reticulantes que pueden reticularse correspondientemente entre sí. A continuación, se describen los mecanismos subyacentes, así como los aglutinantes y reticulantes reemplazables.

En el contexto de la presente invención, "curable físicamente" o la expresión "curado físico" significa la formación de una capa de recubrimiento curada por liberación de disolvente de soluciones poliméricas o dispersiones poliméricas, logrando el endurecimiento por entrelazamiento de cadenas poliméricas.  
20

En el contexto de la presente invención, "curable térmica-químicamente" o la expresión "curado termoquímico" significa la reticulación de una capa de laca iniciada por la reacción química de grupos funcionales reactivos (formación de una capa de recubrimiento endurecida), en donde es posible la activación energética de esta reacción química por energía térmica. En este caso, diferentes grupos funcionales que son complementarios entre sí pueden reaccionar entre sí (grupos funcionales complementarios) y/o la formación de la capa endurecida se basa en la reacción de grupos autorreactivos, es decir, grupos funcionales que reaccionan entre sí con grupos de su tipo. Se conocen ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados y grupos funcionales autorreactivos, por ejemplo, de la solicitud de patente alemana DE 199 30 665 A1, página 7, línea 28, a página 9, línea 24.  
25

En el caso de esta reticulación, se trata de una autorreticulación y/o reticulación externa. Si, por ejemplo, los grupos funcionales reactivos complementarios ya están presentes en un polímero orgánico utilizado como aglutinante, por ejemplo, un poliéster, un poliuretano o un poli(met)acrilato, está presente una autorreticulación. Está presente una reticulación externa, por ejemplo, cuando un (primer) polímero orgánico que contiene ciertos grupos funcionales, por ejemplo, grupos hidroxilo, reacciona con un agente reticulante conocido per se, por ejemplo un poliisocianato y/o una resina de melamina. El agente reticulante contiene así grupos funcionales reactivos que son complementarios a los grupos funcionales reactivos presentes en el (primer) polímero orgánico usado como aglutinante.  
30  
35

En particular, en el caso de la reticulación externa, se consideran los sistemas de un componente y de múltiples componentes conocidos, en particular los sistemas de dos componentes.

En sistemas de un componente, los componentes por reticular, por ejemplo, polímeros orgánicos como aglutinantes y agentes reticulantes, están presentes uno al lado del otro, es decir, en un componente. El requisito para ello es que los componentes que se reticular reaccionen entre sí recién a temperaturas elevadas, por ejemplo, por encima de 100°C, es decir, experimentan reacciones de curado. De lo contrario, los componentes por reticular deberían almacenarse separados unos de otros y mezclarse entre sí poco antes de la aplicación a un sustrato, para evitar el curado termoquímico prematuro, al menos proporcional (comparar los sistemas de dos componentes). Como ejemplo de una combinación, los poliésteres hidroxifuncionales y/o poliuretanos con resinas de melamina y/o poliisocianatos bloqueados pueden mencionarse como agentes reticulantes.  
40  
45

En los sistemas de dos componentes, los componentes por reticular, por ejemplo, los polímeros orgánicos como aglutinantes y los reticulantes, están presentes por separado en al menos dos componentes, que se combinan recién poco antes de la aplicación. Esta forma se elige cuando los componentes que se van a reticular reaccionan entre sí a temperaturas ambiente o temperaturas ligeramente elevadas, por ejemplo, de 40 a 90°C. Como ejemplo de una combinación, se pueden mencionar los poliésteres hidroxifuncionales y/o poliuretanos y/o poli(met)acrilatos con poliisocianatos libres como agentes reticulantes.  
50

También es posible que un polímero orgánico como aglutinante tenga grupos funcionales tanto de autorreticulación como de reticulación externa y luego se combine con agentes reticulantes.

55 En el contexto de la presente invención, la expresión "curable actínico-químicamente" o la expresión "curado actínico-químico" debe entenderse como el hecho de que es posible el curado usando radiación actínica, es decir, radiación electromagnética como la radiación infrarroja cercana (NIR) y la radiación UV, en particular la radiación UV, así como la radiación corpuscular tal como la radiación de electrones para el curado. El curado por radiación UV

generalmente se inicia con fotoiniciadores de radicales libres o catiónicos. Los grupos funcionales curables de manera actínica típicos son los enlaces dobles carbono-carbono, en donde en general se utilizan fotoiniciadores de radicales. Por lo tanto, el curado actínico también se basa en una reticulación química.

5 Por supuesto, en el curado de un agente de recubrimiento caracterizado como químicamente curable siempre aparece un curado físico, es decir, se produce un entrelazamiento de las cadenas poliméricas. Sin embargo, dicho agente de recubrimiento se denomina entonces como químicamente curable.

Se deduce de lo anterior que, dependiendo de la naturaleza del agente de recubrimiento y los componentes contenidos en ella, el curado se efectúa mediante diferentes mecanismos que, por supuesto, también hacen necesarias diferentes condiciones de curado, en particular diferentes temperaturas de curado y tiempos de curado.

10 En el caso de un agente de recubrimiento puramente curado en forma física, el curado tiene lugar preferiblemente entre 15 y 90°C durante un período de 2 a 48 horas. En este caso, el curado difiere de la ventilación y/o del secado intermedio posiblemente solo por la duración del acondicionamiento de la capa de recubrimiento. Una diferenciación entre ventilación y secado intermedio tampoco es útil. Sería posible, por ejemplo, primero ventilar o secar temporalmente una capa de recubrimiento producida aplicando un agente de recubrimiento curable físicamente a una temperatura de 15 a 35°C durante un período de, por ejemplo, 0,5 a 30 minutos y luego curar a 50°C durante un período de 5 horas.

Preferiblemente, los agentes de recubrimiento por usar en el procedimiento de acuerdo con la invención, es decir, lacas de electrodeposición, lacas base acuosas y lacas transparentes, son, sin embargo, en cada caso curables termoquímicamente, con preferencia particular, curables termoquímicamente y externamente reticulables.

20 En principio y en el marco de la presente invención, el curado de sistemas de un solo componente se realiza preferiblemente a temperaturas de 100 a 250°C, preferiblemente de 100 a 180°C durante un período de 5 a 60 minutos, preferiblemente de 10 a 45 minutos, ya que estas condiciones suelen ser necesarias para convertir la capa de recubrimiento por reacciones de reticulación química en una capa de recubrimiento curada. Por consiguiente, se produce una fase de ventilación y/o una fase de secado intermedio que tiene lugar antes del curado a temperaturas más bajas y/o durante tiempos más cortos. Por ejemplo, en tal caso, se puede evaporar a una temperatura de 15 a 35°C durante un período de, por ejemplo, de 0,5 a 30 minutos, y/o secar de manera intermedia a una temperatura de, por ejemplo, de 40 a 90°C, por un período de, por ejemplo, de 1 a 60 minutos.

30 En principio y en el marco de la presente invención, el curado de sistemas de dos componentes se realiza a temperaturas, por ejemplo, de 15 a 90°C, preferiblemente de 40 a 90°C durante un período de 5 a 80 minutos, preferiblemente de 10 a 50 minutos. Por consiguiente, se produce una fase de ventilación y/o una fase de secado intermedio que tiene lugar antes del curado a temperaturas más bajas y/o durante tiempos más cortos. Por ejemplo, en tal caso, ya no es útil distinguir entre los términos evaporación y secado intermedio. Una fase de ventilación o de secado intermedio anterior al curado puede proceder, por ejemplo, de 15 a 35°C durante un período de, por ejemplo, 0,5 a 30 minutos, pero en todo caso a temperaturas más bajas y/o durante tiempos más cortos que el curado posterior.

40 Por supuesto, esto no impide el curado de un sistema de dos componentes a temperaturas más altas. Por ejemplo, en la etapa (4) del procedimiento de acuerdo con la invención descrita con mayor detalle a continuación, una capa de laca base o varias capas de laca base se curan junto con una capa de laca transparente. Si los sistemas de uno o dos componentes están presentes dentro de las capas, por ejemplo, una laca base de un componente y una laca transparente de dos componentes, el curado conjunto está determinado por las condiciones de curado necesarias para el sistema de un componente.

Se entiende que todas las temperaturas explicadas en el contexto de la presente invención significan la temperatura de la habitación en la que se encuentra el sustrato recubierto. Lo que se quiere decir no es que el sustrato en sí deba presentar la temperatura adecuada.

45 El método de la invención

En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención, un laqueado multicapa se construye sobre un sustrato metálico (S).

50 Como sustratos metálicos (S) se tienen en cuenta básicamente sustratos que contienen o consisten en, por ejemplo, hierro, aluminio, cobre, zinc, magnesio y sus aleaciones, así como el acero en las más variadas formas y composiciones. Se prefieren los sustratos de hierro y acero, por ejemplo, los sustratos típicos de hierro y acero que se usan en el sector de la industria automotriz. Los sustratos pueden tener cualquier forma, es decir, se puede tratar, por ejemplo, de láminas simples o incluso de componentes complejos, tales como, en particular, carrocerías de automóviles y partes de las mismas.

55 Los sustratos metálicos (S) pueden tratarse previamente de una manera conocida per se antes de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir, por ejemplo, pueden ser purificados y/o provistos de recubrimientos de conversión conocidos. Una limpieza se puede realizar mecánicamente, por ejemplo, mediante

limpieza, lijado y/o pulido y/o químicamente mediante decapado por ataque químico en baños ácidos o alcalinos, por ejemplo, por ácido clorhídrico o sulfúrico. Por supuesto, también es posible la limpieza con disolventes orgánicos o detergentes acuosos. El tratamiento previo mediante la aplicación de recubrimientos de conversión, en particular por medio de fosfatación y/o cromado, preferiblemente fosfatación, también puede tener lugar. En cualquier caso, los sustratos metálicos están preferiblemente recubiertos por conversión, en particular fosfatados, preferiblemente provistos de una fosfatación de zinc.

En la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención, mediante la aplicación electroforética de una laca de electrodeposición (e.1) al sustrato (S) y el subsiguiente curado de la laca de electrodeposición (e.1), se produce una capa de laca de electrodeposición curada (E.1) sobre el sustrato metálico (S).

La laca de electrodeposición (e.1) utilizada en la etapa (1) del procedimiento de la invención puede ser una laca de electrodeposición catódica o anódica. Preferiblemente se trata de una laca de electrodeposición catódica. Las lacas de electrodeposición son conocidas desde hace mucho tiempo por los expertos. Se trata de materiales de recubrimiento acuosos que contienen polímeros aniónicos o catiónicos como aglutinantes. Estos polímeros contienen grupos funcionales que son potencialmente aniónicos, es decir, que se pueden convertir en grupos aniónicos, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, o grupos funcionales que son potencialmente catiónicos, es decir, que se pueden convertir en grupos catiónicos, por ejemplo, grupos amino. La conversión en grupos cargados generalmente se logra mediante el uso de agentes neutralizantes correspondientes (aminas orgánicas (aniónicas), ácidos carboxílicos orgánicos como el ácido fórmico (catiónico)), que luego producen los polímeros aniónicos o catiónicos. Como regla general, y por lo tanto preferiblemente de manera adicional, las lacas de electrodeposición contienen pigmentos anticorrosivos típicos. Las lacas de electrodeposición catódica preferidas en el marco de la invención comprenden preferiblemente resinas epoxídicas catódicas, en particular en combinación con poliisocianatos bloqueados conocidos per se. Se puede hacer referencia a modo de ejemplo a las lacas de electrodeposición descritas en los documentos WO 9833835 A1, WO 9316139 A1, WO 0102498 A1 y WO 2004018580 A1.

La laca de electrodeposición (e.1) es, por lo tanto, preferiblemente un agente de recubrimiento curable termoquímicamente, en donde es en particular externamente reticulable. Preferiblemente, la laca de electrodeposición (e.1) es un agente de recubrimiento de un solo componente. Preferiblemente, la laca de electrodeposición (e.1) contiene una resina epoxi con función hidroxilo como aglutinante y un poliisocianato completamente bloqueado como agente reticulante. La resina epoxídica es preferiblemente catódica, conteniendo en particular grupos amino.

También se conoce la aplicación electroforética de dicha laca de electrodeposición (e.1) que tiene lugar en el marco de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención. La aplicación es electroforética. Es decir, la pieza de trabajo metálica por revestir se sumerge primero en un baño que contiene la laca y se aplica un campo eléctrico de CC entre la pieza de trabajo metálica y un contraelectrodo. Por lo tanto, la pieza de trabajo actúa como un electrodo que migra constituyentes no volátiles de la laca de electrodeposición debido a la carga descrita de los polímeros utilizados como aglomerantes a través del campo eléctrico al sustrato y se deposita sobre el sustrato, por lo que se forma una capa de laca de electrodeposición. Por ejemplo, en el caso de una laca de electrodeposición catódica, el sustrato se conecta como cátodo, los iones hidróxido formados allí por la electrólisis de agua neutralizan el aglutinante catiónico, de modo que se deposita sobre el sustrato y forma una capa de laca de electrodeposición. Se trata entonces de una aplicación por medio del procedimiento de inmersión electroforética.

Después de la aplicación electrolítica de la laca de electrodeposición (e.1), el sustrato (S) recubierto se retira de la piletta, se enjuaga opcionalmente, por ejemplo, con soluciones de enjuague a base de agua, luego se ventila y/o se seca en forma temporal y, finalmente, se cura la laca de electrodeposición aplicada.

La laca de electrodeposición (e.1) aplicada (o bien la capa de laca de electrodeposición aplicada, aún no curada) se ventila, por ejemplo, a una temperatura de 15 a 35°C durante un período de, por ejemplo, 0,5 a 30 minutos y/o se seca en forma temporal a una temperatura de preferiblemente 40 a 90°C durante un período de, por ejemplo, 1 a 60 minutos.

La laca de electrodeposición (e.1) aplicada al sustrato (o bien la capa de laca de electrodeposición aplicada, aún no curada) se cura preferiblemente a temperaturas de 100 a 250°C, preferiblemente de 140 a 220°C durante un período de 5 a 60 minutos, preferiblemente de 10 a 45 minutos, produciendo así la capa de laca de electrodeposición (E.1) curada.

Las condiciones de ventilación, secado intermedio y curado indicadas se aplican en particular al caso preferido de que la laca de electrodeposición (e.1) sea un agente de recubrimiento de un solo componente termoquímicamente curable como se describió más arriba. Sin embargo, esto no excluye que la laca de electrodeposición sea un agente de recubrimiento curable de otra manera y/o que se utilicen otras condiciones de ventilación, secado intermedio y curado.

El espesor de capa de la capa de laca de electrodeposición curada es, por ejemplo, de 10 a 40 micrómetros, preferiblemente de 15 a 25 micrómetros. Todos los espesores de capa especificados en el marco de la presente

invención se entienden como espesores de capa seca. Por lo tanto, se trata del espesor de capa de la capa curada respectiva. Por lo tanto, si se establece que una laca se aplica en un cierto espesor de capa, debe entenderse que la laca se aplica de manera tal que dicho espesor de capa resulte después del endurecimiento.

5 En la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención, (2.1) se prepara una capa de laca base (B.2.1) o (2.2) se preparan varias capas de laca base directamente sucesivas (B.2.2.x). Las capas se producen aplicando (2.1) una laca base acuosa (b.2.1) directamente a la capa de laca de electrodeposición curada (E.1) o (2.2) aplicando varias lacas base (b.2.2.x) directamente a la capa de laca de electrodeposición curada (E.1).

10 La aplicación directa sucesiva de varias lacas base (b.2.2.x) sobre la capa de laca de electrodeposición (E.1) curada se entiende así por el hecho de que primero se aplica una primera laca base directamente a la capa de laca de electrodeposición y luego una segunda laca base directamente sobre la capa de la primera laca base. Opcionalmente, una tercera laca base se aplica directamente a la capa de la segunda laca base. Este proceso se puede repetir análogamente para otras lacas base (es decir, una cuarta, quinta, etc., laca base).

La capa de la laca base (B.2.1) o la primera capa de la laca base (B.2.2.x) se dispone así directamente sobre la capa de laca de electrodeposición (E.1) curada después de la preparación.

15 Las expresiones de laca base y capa de laca base en relación con los agentes de recubrimiento aplicados en la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención y las capas de recubrimiento producidas se usan para mayor claridad. Las capas de laca base (B.2.1) y (B.2.2.x) no se curan por separado, sino que se curan junto con la laca transparente. Por lo tanto, el curado se realiza en forma análoga al curado de las llamadas lacas base utilizadas en el procedimiento estándar descrito en la introducción. En particular, los agentes de recubrimiento utilizados en la  
20 etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención no se curan por separado, al igual que los agentes de recubrimiento designados como rellenos en el procedimiento estándar.

25 La laca base acuosa (b.2.1) utilizada en la etapa (2.1) se describe en detalle a continuación. Sin embargo, preferiblemente es al menos curable termoquímicamente, en donde en particular es externamente reticulable. La laca base (b.2.1) es preferiblemente un agente de recubrimiento de un solo componente. El material de la laca base (b.2.1) comprende preferiblemente una combinación de al menos un polímero hidroxifuncional como aglutinante seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y copolímeros de dichos polímeros, por ejemplo, poliacrilatos de poliuretano, así como al menos una resina de melamina como agente reticulante.

30 La laca base (b.2.1) se puede aplicar mediante los métodos conocidos por los expertos en la técnica para la aplicación de agentes de recubrimiento líquidos, por ejemplo, mediante inmersión, recubrimiento con cuchilla, pulverización, laminado o similares. Preferiblemente, se utilizan métodos de aplicación por pulverización, como la pulverización con aire comprimido (aplicación neumática), pulverización sin aire, alta rotación, aplicación de pulverización electrostática (ESTA), opcionalmente combinada con la aplicación de pulverización en caliente, como aire caliente (pulverización en caliente). Más preferiblemente, la laca base (b.2.1) se aplica a través de pulverización neumática o pulverización electrostática. La aplicación de la laca base (b.2.1) produce así una capa de laca base  
35 (B.2.1), es decir, una capa de la laca base (b.2.1) aplicada directamente a la capa de laca de electrodeposición (E.1).

40 La laca base aplicada (b.2.1) o la capa de laca base correspondiente (B.2.1) se ventila después de la aplicación, por ejemplo, de 15 a 35°C durante un período de, por ejemplo, 0,5 a 30 minutos y/o se seca en forma temporal a una temperatura de preferiblemente de 40 a 90°C durante un período de, por ejemplo, 1 a 60 minutos. La preferencia se ventila primero a una temperatura de 15 a 35°C durante un período de 0,5 a 30 min y luego se seca en forma temporal a una temperatura de 40 a 90°C durante un período de, por ejemplo, 1 a 60 min. Las condiciones de ventilación y secado intermedio descritas se aplican en particular al caso preferido de que la laca base (b.2.1) sea un agente de recubrimiento de un solo componente, curable química y térmicamente. Sin embargo, esto no excluye que la laca base (b.2.1) sea un agente de recubrimiento curable de otras formas y/o que se utilicen otras condiciones de ventilación y/o de secado intermedio.

45 La capa de laca base (B.2.1) no se cura dentro de la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir, preferiblemente no está expuesta a temperaturas de más de 100°C durante un período de más de 1 minuto, más preferiblemente no está expuesta a ninguna temperatura de más de 100°C. Esto resulta clara y directamente de la etapa (4) descrita a continuación del procedimiento de acuerdo con la invención. Dado que la capa de la laca base solo se cura en la etapa (4), no se puede curar ya en la etapa (2), porque entonces ya no sería posible el curado en  
50 la etapa (4).

55 Las lacas base (b.2.2.x) acuosas utilizadas en la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención también se describen en detalle a continuación. Sin embargo, al menos una de las lacas base utilizadas en la etapa (2.2), preferiblemente todas las lacas base (b.2.2.x) utilizadas en la etapa (2.2), son preferiblemente al menos curables termoquímicamente, con preferencia particular, reticulables externamente. Al menos una laca base (b.2.2.x) es preferiblemente un agente de recubrimiento de un solo componente, este es preferiblemente el caso de todas las lacas base (b.2.2.x). Al menos una de las lacas base (b.2.2.x) contiene preferiblemente una combinación de al menos un polímero hidroxifuncional como aglutinante seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y copolímeros de dichos polímeros, por ejemplo, poliacrilatos de poliuretano, y al menos una

resina de melamina como agente reticulante. Esto rige preferiblemente para todas las lacas base (b.2.2.x).

Las lacas base (b.2.2.x) pueden aplicarse mediante los métodos conocidos por los expertos en la técnica para la aplicación de agentes de recubrimiento líquidos, por ejemplo, por inmersión, recubrimiento con cuchilla, pulverización, laminado o similares. Preferiblemente, se utilizan métodos de aplicación por pulverización, como la pulverización con aire comprimido (aplicación neumática), pulverización sin aire, alta rotación, aplicación de pulverización electrostática (ESTA), opcionalmente combinada con la aplicación de pulverización en caliente, como aire caliente (pulverización en caliente). Más preferiblemente, las lacas base (b.2.2.x) se aplican por pulverización neumática y/o pulverización electrostática.

En el marco de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención, es apropiada la siguiente designación. Las lacas base y las capas de laca base se caracterizan generalmente por (b.2.2.x) y (B.2.2.X), mientras que en la designación de las lacas base y las capas de laca base individuales en concreto, la x se puede reemplazar por otras letras correspondientemente apropiadas.

La primera laca base y la primera capa de laca base se pueden marcar con a, la laca base superior y la capa de laca base superior se pueden marcar con z. Estas dos lacas base o capas de laca base están presentes en la etapa (2.2) en cualquier caso. Las capas interpuestas opcionalmente se pueden marcar en forma consecutiva con b, c, d, etc.

Por aplicación de la primera laca base (b.2.2.a) se produce así una capa de laca base (B.2.2.a) directamente sobre la capa de electrodeposición (E.1) curada. La al menos otra capa de laca base (B.2.2.X) se prepara luego directamente sobre la capa de laca base (B.2.2.a). Si se producen varias capas de laca base (B.2.2.X) adicionales, éstas se preparan directamente en forma sucesiva. Por ejemplo, se puede producir exactamente una capa de laca base (B.2.2.x) adicional, que luego se dispone en el laqueado multicapa producido por último directamente debajo de la capa de laca transparente (K) y, por lo tanto, se denomina capa de laca base (B.2.2.Z) (véase también la Figura 2). También es posible preparar, por ejemplo, otras dos capas de laca base (B.2.2.x), en cuyo caso la capa producida directamente sobre la capa de laca base (B.2.2.a) puede mencionarse como (B.2.2.b) y, la capa dispuesta, finalmente, directo debajo de la capa de laca transparente. (K) puede mencionarse otra vez como (B.2.2.Z) (véase también la Figura 3).

Las lacas base (b.2.2.x) pueden ser idénticas o diferentes. También es posible producir varias capas de laca base (B.2.2.x) con la misma laca base y una o más capas de laca base (B.2.2.x) adicionales con una o más lacas base.

Las lacas base aplicadas (b.2.2.x) usualmente se ventilan por sí solas y/o entre sí y/o se secan en forma temporal. Con preferencia también en el marco de la etapa (2.2) se ventila a una temperatura de 15 a 35°C durante un período de 0,5 a 30 minutos y se seca en forma temporal a una temperatura de 40 a 90°C durante un período de, por ejemplo, 1 a 60 minutos. La secuencia de ventilación y/o secado intermedio de una o más capas de laca base (B.2.2.x) se puede adaptar según los requisitos del caso individual. Las condiciones preferidas de ventilación y secado intermedio descritas anteriormente se aplican en particular al caso preferido de que al menos una laca base (b.2.2.x), preferiblemente todas las lacas base (b.2.2.x) sean agentes de recubrimiento de un solo componente termoquímicamente curables. Sin embargo, esto no excluye que las lacas base (b.2.2.x) sean agentes de recubrimiento curables de otro modo y/o que se puedan usar otras condiciones de ventilación y/o secado intermedio.

Algunas variantes preferidas de las secuencias de capa de laca base de las lacas base (b.2.2.x) se explican a continuación.

Variante a) Es posible preparar una primera capa de laca base mediante la aplicación de pulverización electrostática (ESTA) de una primera laca base y producir otra capa de laca base directamente sobre la primera capa de laca base mediante la aplicación de pulverización neumática de la misma laca base. Aunque ambas capas de laca base se basan así en la misma laca base, la aplicación se realiza obviamente en dos etapas, de modo que la laca base correspondiente en el sentido del procedimiento de acuerdo con la invención corresponde a una primera laca base (b.2.2.a) y otra laca base (b.2.2.z). Antes de la aplicación neumática, la primera capa de laca base se ventila, por ejemplo, de 15 a 35°C durante 0,5 a 3 min. Después de la aplicación neumática, a continuación, se hace un flash a, por ejemplo, de 15 a 35°C durante 0,5 a 30 min y luego se seca en forma temporal a una temperatura de 40 a 90°C durante un período de 1 a 60 min. La estructura descrita a menudo también se conoce como una estructura de capa de laca base monocapa producida en dos aplicaciones (una vez ESTA, una vez neumáticamente). Sin embargo, dado que, debido a las condiciones técnicas en un taller de laqueado entre la primera aplicación y la segunda aplicación, siempre transcurre cierto período de tiempo, durante el cual el sustrato, por ejemplo, la carrocería del automóvil, se acondiciona, por ejemplo, a 15 a 35°C y, por lo tanto, se ventila, la caracterización de esta estructura como una construcción de laca base bicapa es formalmente más clara. Esta variante de la etapa (2.2) se selecciona preferiblemente cuando la laca base (b.2.2.x) empleada (o las dos lacas base (b.2.2.a) y (b.2.2.z) idénticas usadas) contiene pigmentos de efecto como se describe a continuación. Si bien la aplicación de ESTA puede garantizar una buena transferencia de material o solo una pequeña pérdida de laca durante la aplicación, la aplicación neumática posterior logra una buena alineación de los pigmentos de efecto y, por lo tanto, buenas propiedades del laqueado general, en particular un alto flop.

Variante b) También es posible producir una primera capa de laca base mediante la aplicación de pulverización

- electrostática (ESTA) de una primera laca base directamente sobre la capa de laca de electrodeposición curada, para ventilar y/o secar en forma temporal como se describió anteriormente y luego mediante la aplicación directa de una segunda laca base diferente de la primera laca base para producir una segunda capa de laca base. La segunda laca base también puede ser como se describió bajo la variante a) primero por aplicación de pulverización electrostática (ESTA) y luego por aplicación de pulverización neumática, por lo que directamente en la primera laca base se preparan dos capas de laca base directamente sucesivas, ambas a base de la segunda laca base. Por supuesto, entre y/o después de las aplicaciones, es posible ventilar nuevamente y/o secar en forma temporal. La variante (b) de la etapa (2.2) se selecciona con preferencia cuando primero se prepara una capa de laca base para la preparación del color como se describe a continuación directamente sobre la capa de laca de electrodeposición y luego otra vez se debe aplicar una doble capa de una laca base que contenga pigmentos de efecto o una aplicación de una laca base que contenga pigmentos coloreados. La primera laca base se basa luego en la laca base de preparación del color, la segunda y la tercera laca base en la laca base que contienen los pigmentos de efecto, o la otra laca base en otra laca base que contiene pigmentos colorantes. Variante c) También es posible producir tres capas de laca base directamente una sobre otra, directamente sobre la capa de laca de electrodeposición curada, en donde las capas de laca base se basan en tres lacas base diferentes. A modo de ejemplo, es posible preparar una capa de laca base para preparación de color, una capa adicional a base de una laca base que comprende pigmentos colorantes y/o de efecto y una capa adicional a base de una segunda laca base que comprende pigmentos colorantes y/o de efecto. Entre y/o después de cada aplicación y/o después de las tres aplicaciones, se puede ventilar nuevamente y/o secar en forma temporal.
- Así, en el contexto de la presente invención, las realizaciones preferidas comprenden el hecho de que se producen dos o tres capas de laca base en la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención, por lo que preferiblemente se preparan dos capas de laca base directamente sucesivas utilizando la misma laca base, y con preferencia muy particular, la primera de estas dos capas de laca base se preparan mediante la aplicación de ESTA y la segunda de estas dos capas de laca base se aplican neumáticamente. En el caso de la preparación de una estructura tricapa de laca base, se prefiere que la capa de laca base preparada directamente sobre la capa de laca de electrodeposición curada se base en una laca base para preparación de color. La segunda y la tercera capa se basan en la misma de laca base, que preferiblemente contiene pigmentos de efecto, o en una primera laca base que comprende pigmentos colorantes y/o de efecto y una segunda laca base que contiene diferentes pigmentos colorantes y/o de efecto.
- Las capas de laca base (B.2.2.X) no se curan dentro de la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir, que preferiblemente no están expuestas a temperaturas superiores a 100°C durante un período de más de 1 minuto, preferiblemente no están expuestas a ninguna temperatura por encima de los 100°C. Esto resulta clara y directamente de la etapa (4) descrita a continuación del procedimiento de acuerdo con la invención. Como las capas de laca base solo se curan en la etapa (4), no se pueden curar en la etapa (2), porque entonces la etapa (4) ya no sería posible.
- Las lacas base (b.2.1) y (b.2.2.x) se aplican de manera que la capa de laca base (B.2.1) y las capas de laca base individuales (B.2.2.X) presenten después del curado realizado en la etapa (4) espesores de capa individuales de, por ejemplo, 5 a 40 micrómetros, preferiblemente de 6 a 35 micrómetros, con preferencia particular, de 7 a 30 micrómetros. En la etapa (2.1), se prefiere producir espesores de capa más altos de 15 a 40 micrómetros, preferiblemente de 20 a 35 micrómetros. En la etapa (2.2), las capas de laca base individuales tienen espesores de capa relativamente más bajos, en donde la estructura general vuelve a presentar espesores de capa que son del orden de magnitud de una capa de laca base (B.2.1). Por ejemplo, en el caso de dos capas de laca base, la primera capa de laca base (B.2.2.a) tiene preferiblemente un grosor de capa de 5 a 35, especialmente de 10 a 30 micrómetros, la segunda capa de laca base (B.2.2.Z) tiene preferiblemente un grosor de capa de 5 a 30 micrómetros, especialmente de 10 a 25 micrómetros.
- En la etapa (3) del procedimiento de acuerdo con la invención, se prepara una capa de laca transparente (K) directamente sobre (3.1) la capa de laca base (B.2.1) o (3.2) la capa de laca base superior (B.2.2.Z). Esta preparación se lleva a cabo mediante la aplicación correspondiente de una laca transparente (k).
- En el caso de la laca transparente (k) se puede tratar de un agente de recubrimiento transparente conocido en sí por los expertos en la técnica en este sentido. Son agentes de recubrimiento transparentes con contenido de disolventes o acuosos que pueden formularse como agentes de recubrimiento de un componente o de dos o más componentes. También son adecuados las lacas transparentes para suspensión en polvo. Se da preferencia a las lacas transparentes a base de disolventes.
- Las lacas transparentes (k) utilizadas pueden ser curables termoquímicamente y/o actínica-químicamente. En particular, son curables termoquímicamente y reticulables externamente. Se da preferencia a las lacas transparentes de dos componentes.
- Por lo tanto, los agentes de recubrimiento transparentes contienen usual y preferiblemente al menos un (primer) polímero como aglutinante con grupos funcionales y al menos un reticulante con una funcionalidad complementaria a los grupos funcionales del aglutinante. Al menos un polímero de poli(met)acrilato hidroxifuncional se usa preferiblemente como aglutinante y un poliisocianato, como agente reticulante.

Las lacas transparentes adecuadas se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2006042585 A1, WO 2009077182 A1 o WO 2008074490 A1.

5 La laca transparente (k) se aplica mediante los métodos conocidos por los expertos en la técnica para la aplicación de agentes de recubrimiento líquidos, por ejemplo, mediante inmersión, revestimiento con cuchilla, pulverización, laminado o similares. Preferiblemente, se utilizan métodos de aplicación por pulverización, tales como pulverización por aire comprimido (aplicación neumática) y aplicación por pulverización electrostática (ESTA).

10 La laca transparente (k) o la capa de laca transparente correspondiente (K) se ventila o se seca en forma temporal preferiblemente después de la aplicación a una temperatura de 15 a 35°C durante un período de 0,5 a 30 minutos. Dichas condiciones de ventilación o de secado intermedio rigen en particular para el caso preferido en que la laca transparente (k) es un agente de recubrimiento bicomponente termoquímicamente curable. Sin embargo, esto no excluye que la laca transparente (k) sea un agente de recubrimiento curable de otra forma y/u otras condiciones de ventilación o de secado intermedio.

15 La aplicación de la laca transparente (k) se lleva a cabo de tal manera que la capa de laca transparente tenga, después del curado en la etapa (4), un espesor de capa de, por ejemplo, 15 a 80 micrómetros, preferiblemente de 20 a 65 micrómetros, con preferencia particular, de 25 a 60 micrómetros.

20 Por supuesto, dentro del alcance del procedimiento de acuerdo con la invención, no se excluye que después de la aplicación de la laca transparente (k) se apliquen agentes de recubrimiento adicionales, por ejemplo, capas transparentes adicionales y de esta manera se produzcan capas de recubrimiento adicionales, por ejemplo, se produzcan capas de laca transparente adicionales. Estas capas de recubrimiento adicionales también se curan en la etapa (4) que se describe a continuación. Sin embargo, preferiblemente solo se aplica una laca transparente (k) y luego se cura como se describe en la etapa (4).

En la etapa (4) del procedimiento de acuerdo con la invención, se produce un curado conjunto de la capa de laca base (4.1) (B.2.1) y la capa de laca transparente (K) o (4.2) de las capas de laca base (B.2.2.X) y la capa de laca transparente (K).

25 El curado combinado se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 100 a 250°C, preferiblemente de 100 a 180°C durante un período de 5 a 60 minutos, preferiblemente de 10 a 45 min. Tales condiciones de curado se aplican en particular al caso preferido de que la capa de laca base (B.2.1) o al menos una de las capas de laca base (B.2.2.X), preferiblemente todas las capas de laca base (B.2.2.x) estén basadas en un agente de recubrimiento de un componente curable termoquímicamente, como se describió con anterioridad, tales condiciones se requieren usualmente para lograr el curado de una composición de revestimiento de un componente tal como se describió anteriormente. Si, por ejemplo, el material de laca transparente (k) también es una composición de revestimiento de un componente curable termoquímicamente, la capa de laca transparente correspondiente (K) también se cura, naturalmente, en estas condiciones. Obviamente, lo mismo se aplica al caso preferido de que la laca transparente (k) sea un agente de recubrimiento termoquímicamente curable de dos componentes.

35 Sin embargo, lo anterior no descarta que las lacas base (b.2.1) y (b.2.2.x) y las capas transparentes (k) sean agentes de recubrimiento curables de otra manera y/o se usen otras condiciones de curado.

Una vez completada la etapa (4) del procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene un laqueado multicapa de la invención.

Las lacas base para ser utilizadas de acuerdo con la invención:

40 La laca base (b.2.1) que se utilizará de acuerdo con la invención contiene una dispersión acuosa especial que comprende al menos un copolímero especial (MP), con preferencia, exactamente un copolímero (MP).

45 Un copolímero en el sentido de la presente invención denota polímeros que están compuestos por diferentes tipos de polímeros, por ejemplo, un poliuretano y un polímero de (met)acrilato. Se incluye expresamente tanto los polímeros que están unidos covalentemente entre sí, como aquellos en los que los diversos polímeros están unidos por adhesión entre sí. Las combinaciones de ambos tipos de unión también están cubiertas por esta definición. El término "(met)acrilato" cubre acrilatos, metacrilatos y mezclas de los mismos. Los términos polímero y polimerizado son idénticos en contenido y, por lo tanto, indistintos.

El copolímero (MP) se puede preparar por

(i) carga inicial de una dispersión acuosa de al menos un poliuretano, y luego

50 (ii) polimerización de una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados en presencia del poliuretano de (i), en donde

a. se utiliza un iniciador soluble en agua,

b. la adición de los monómeros olefínicamente insaturados es tal que, en la solución de reacción, no se excede una

concentración del 6,0% en peso, referida la cantidad total de monómeros olefínicamente insaturados utilizados para la polimerización, durante todo el tiempo de reacción, y

c. la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados contiene al menos un monómero poliolefínicamente insaturado.

5 En la primera etapa de producción, se introduce una dispersión acuosa de una resina de poliuretano.

Las resinas de poliuretano saturadas o insaturadas adecuadas se describen, por ejemplo, en

- la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 4, línea 19 a página 11 línea 29 (prepolímero de poliuretano B1)

- la solicitud de patente europea EP 0 228 003 A1, página 3, línea 24 a página 5, línea 40,

10 - la solicitud de patente europea EP 0 634 431 A1, página 3, línea 38 a página 8, línea 9, o

- la solicitud de patente internacional WO 92/15405, página 2, línea 35 a página 10, línea 32.

Para la preparación de la resina de poliuretano, se usan, por un lado, preferiblemente, los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos-cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos-aromáticos y/o cicloalifáticos-aromáticos conocidos por el experto en la técnica. Son particularmente preferidas las resinas de poliuretano alifáticas y alifáticas-cicloalifáticas.

15 Como componente alcohólico para la preparación de las resinas de poliuretano, se prefiere el uso de polioles saturados e insaturados conocidos por los expertos en la técnica y, si es apropiado, también en cantidades menores también monoalcoholes. En particular, se utilizan dioles y, opcionalmente, cantidades menores de trioles para introducir ramificaciones. Los ejemplos de polioles adecuados son poliéster-polioles saturados u olefínicamente insaturados y/o poliéter-polioles. En particular, como polioles se usan poliéster polioles, en particular aquellos que  
20 tienen un peso molecular medio en número de 400 a 5000 g/mol. El peso molecular medio en número se determina por ósmosis de presión de vapor dentro del alcance de la presente invención, a menos que se indique específicamente lo contrario. Se midió por medio de un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, empresa Knauer) en series de concentración del componente por probar en tolueno a 50°C con benzofenona como sustancia de calibración para determinar la constante de calibración experimental del instrumento de medición utilizado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", Akademie-Verlag, Berlín, p. 47-54, 1982, en la que se utilizó bencilo como sustancia de calibración).

Preferiblemente, el poliuretano introducido en la dispersión acuosa es un poliuretano estabilizado con hidrófilos. Para la estabilización hidrófila o para aumentar la dispersabilidad en un medio acuoso, la resina de poliuretano puede contener ciertos grupos iónicos y/o grupos que pueden convertirse en grupos iónicos (grupos potencialmente  
30 iónicos). Dichas resinas de poliuretano se denominan en el contexto de la presente invención como resinas de poliuretano hidrófilas estabilizadas iónicamente. También se pueden incluir grupos modificadores hidrófilos no iónicos. Sin embargo, se prefieren los poliuretanos estabilizados iónicamente hidrófilos. Específicamente, en el caso de los grupos modificadores se trata de

- grupos funcionales que se convierten en cationes mediante agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización.

35 y/o grupos catiónicos (modificación catiónica)

o

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

o

40 - grupos hidrofílicos no iónicos (modificación no iónica) o

- combinaciones de los grupos antes mencionados.

Como sabe el experto en la técnica, los grupos funcionales para la modificación catiónica son, por ejemplo, grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios, grupos sulfuro secundarios y/o grupos fosfina terciarios, especialmente  
45 grupos amino terciarios y grupos sulfuro secundarios (grupos funcionales que se pueden convertir en grupos catiónicos por agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización). También se han de mencionar los grupos catiónicos preparados a partir de los grupos funcionales mencionados anteriormente usando agentes neutralizantes y/o agentes de cuaternización conocidos por los expertos en la técnica, tales como grupos de amonio primario, secundario, terciario y/o cuaternario, grupos de sulfonio terciario y/o grupos de fosfonio cuaternario, en particular grupos de amonio cuaternario y grupos de sulfonio terciario.

50 Como se sabe, en el caso de los grupos funcionales para la modificación aniónica, se trata, por ejemplo, de grupos

ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico, en particular de grupos ácido carboxílico (grupos funcionales que pueden convertirse en grupos aniónicos mediante agentes neutralizantes), así como de grupos funcionales previamente mencionados usando grupos aniónicos tales como grupos carboxilato, sulfonato y/o fosfonato preparados usando agentes neutralizantes conocidos por el experto en la técnica.

- 5 En el caso de los grupos funcionales para la modificación hidrófila no iónica se trata preferiblemente de grupos poli(oxialquileno), en especial de grupos poli(oxietileno).

Las modificaciones hidrófilas iónicas pueden introducirse en la resina de poliuretano mediante monómeros que contienen los grupos iónicos o potencialmente iónicos. Las modificaciones no iónicas se introducen, por ejemplo, mediante incorporación de polímeros de poli(óxido de etileno) como grupos laterales o terminales de las moléculas de poliuretano. Las modificaciones hidrófilas se introducen, por ejemplo, a través de compuestos que contienen al menos un grupo reactivo a los grupos isocianato, preferiblemente al menos un grupo hidroxilo. Para introducir la modificación iónica, es posible usar monómeros que contienen al menos un grupo hidroxilo además de los grupos modificadores. Para introducir las modificaciones no iónicas, se prefiere el uso de poliéter-dioles conocidos por los expertos en la técnica y/o alcoholes de alcoxipoli(oxialquileno).

15 Preferiblemente, se agrega al menos un disolvente orgánico a la dispersión de poliuretano cargada inicialmente, en donde el disolvente orgánico es preferiblemente miscible en cualquier proporción con agua y en cualquier proporción con la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados. Los disolventes orgánicos adecuados son la N-metilpirrolidona, la N-etilpirrolidona y los éter-alcoholes, como en particular metoxipropanol, en donde se debe tener en cuenta que, incluso por razones ambientales, se puede ofrecer prescindir de los disolventes a base de pirrolidona. Sin embargo, la cantidad de disolvente orgánico se elige de modo que se mantenga el carácter acuoso de la dispersión.

En la segunda etapa de producción, una polimerización de una mezcla de monómeros olefinicamente insaturados en presencia del poliuretano se lleva a cabo mediante los métodos de las denominadas polimerizaciones en emulsión de radicales libres en presencia de al menos un iniciador de la polimerización.

25 El iniciador de polimerización usado debe ser un iniciador soluble en agua. Ejemplos de iniciadores adecuados son el peroxodisulfato de potasio, sodio o amonio, así como el peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo, 2,2'-azobis(2-amidoisopropano)diclorhidrato, 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiridina)diclorhidrato o ácido 2,2'-azobis(4-ciano)pentanoico. Los iniciadores se usan solos o en mezcla, por ejemplo, mezclas de peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio.

30 Los sistemas iniciadores redox conocidos también pueden usarse como iniciadores de polimerización. Tales sistemas iniciadores redox contienen al menos un compuesto que contiene peróxido en combinación con un coiniciador redox, por ejemplo, compuestos reductores de azufre, por ejemplo, bisulfitos, sulfitos, tiosulfatos, ditionitos o tetratonatos de metales alcalinos y compuestos de amonio, hidroximetansulfinato de sodio-dihidrato y/o tiourea. Por lo tanto, es posible utilizar combinaciones de peroxodisulfatos con hidrógeno-sulfitos de metales alcalinos o de amonio, por ejemplo, peroxodisulfato de amonio y bisulfito de amonio. La relación en peso de los compuestos que contienen peróxido a los coiniciadores redox es preferiblemente de 50:1 a 0,05:1. En combinación con los iniciadores o los sistemas iniciadores redox, es posible además usar catalizadores de metales de transición, por ejemplo, sales de hierro, níquel, cobalto, manganeso, cobre, vanadio o cromo, tales como sulfato de hierro (II), cloruro de cobalto (II), sulfato de níquel (II), cloruro de cobre (I), acetato de manganeso (II), acetato de vanadio (III), cloruro de manganeso (II). Sobre la base de los monómeros, estas sales de metales de transición se utilizan generalmente en cantidades de 0,1 a 1000 ppm. Por lo tanto, puede usar combinaciones de peróxido de hidrógeno con sales de hierro (II), como el 0,5 al 30% de peróxido de hidrógeno y 0,1 a 500 ppm de sal de Mohr.

Los iniciadores se usan preferiblemente en una cantidad del 0,05 al 20% en peso, preferiblemente del 0,05 al 10, con preferencia particular, del 0,1 al 5% en peso, referido al peso total de los monómeros olefinicamente insaturados usados para la polimerización. Los términos cantidad total y peso total son sinónimos.

El uso del iniciador soluble en agua implica que los monómeros olefinicamente insaturados agregados a la dispersión acuosa cargada inicialmente pueden reaccionar inmediatamente para formar oligómeros. Estos oligómeros tienen menos tendencia a penetrar en las partículas de poliuretano de la dispersión inicialmente introducida que los monómeros más pequeños.

50 La polimerización se lleva a cabo convenientemente, por ejemplo, a una temperatura superior a 0 a 160°C, preferiblemente de 60 a 95°C.

En este caso, se da preferencia a operar con exclusión de oxígeno, preferiblemente en una corriente de nitrógeno. En general, la polimerización se lleva a cabo a presión normal, pero es posible el uso de presiones más bajas o presiones más altas, especialmente cuando se usan temperaturas de polimerización que están por encima del punto de ebullición de los monómeros y/o de los disolventes orgánicos.

La preparación de los copolímeros (MP) por usar de acuerdo con la invención se lleva a cabo mediante polimerización en emulsión acuosa de radicales libres, en donde se pueden agregar tensioactivos o coloides

protectores al medio de reacción. Se puede encontrar una lista de emulsionantes y coloides protectores adecuados, por ejemplo, en Houben-Weyl, *Methods of Organic Chemistry*, Volume XIV/1 Macromolecular sustancias, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, p. 411 ff.

5 Es importante para la preparación de las dispersiones acuosas por usar de acuerdo con la invención que comprende el copolímero (MP) el control de las condiciones de la reacción de polimerización de la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados en presencia del poliuretano. Esto se lleva a cabo de modo que se trate de una polimerización llamada "de hambre" (también conocida como polimerización "starve feed", "starved" oder "starved feed").

10 En el contexto de la presente invención, la polimerización de hambre se considera una polimerización en emulsión en la que se minimiza el contenido de monómeros residuales en la solución de reacción durante el tiempo de reacción, es decir, la adición de los monómeros olefinicamente insaturados tiene lugar de tal manera que no se exceda una concentración del 6,0% en peso, preferiblemente del 5,0% en peso, con preferencia particular, del 4,0% en peso, en particular ventajosamente del 3,5% en peso, cada uno en base a la cantidad total de monómeros olefinicamente insaturados utilizados para la polimerización, durante el tiempo total de reacción. De estos, aún más  
15 preferidos son los intervalos de concentración de los monómeros olefinicamente insaturados del 0,01 al 6,0% en peso, preferiblemente del 0,02 al 5,0% en peso, con preferencia particular, del 0,03 al 4,0% en peso, en particular del 0,05 al 3,5% en peso, cada uno en base a la cantidad total de monómeros olefinicamente insaturados utilizados para la polimerización. Por ejemplo, la fracción más alta que se detectará durante la reacción (o concentración) puede ser del 0,5% en peso, 1,0% en peso, 1,5% en peso, 2,0% en peso, 2,5% en peso o 3,0% en peso, mientras  
20 que todos los demás valores detectados están por debajo de los valores indicados aquí. El término concentración en este contexto es, por lo tanto, obviamente sinónimo del término proporción.

La concentración de monómeros en la solución de reacción, a continuación, denominada monómeros libres, se puede controlar de varias maneras.

25 Una posibilidad de mantener baja la concentración de los monómeros libres es elegir la tasa de adición de la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados muy baja. Si la velocidad de adición es tan baja que todos los monómeros pueden reaccionar lo más rápidamente posible una vez que están en la solución de reacción, se puede asegurar que la concentración de los monómeros libres se minimice. Además de la velocidad de adición, es importante que siempre estén presentes suficientes radicales en la solución de reacción, de modo que los monómeros dosificados se puedan llevar a reaccionar tan pronto como sea posible. Para ello, las condiciones de  
30 reacción deben seleccionarse preferiblemente de modo que la alimentación del iniciador comience incluso antes del inicio de la dosificación de los monómeros olefinicamente insaturados. Preferiblemente, la adición se inicia al menos 5 minutos antes, más preferiblemente al menos 10 minutos antes. Preferiblemente, se agrega al menos el 10% en peso del iniciador, con preferencia particular, al menos el 20% en peso, muy preferiblemente al menos el 30% en peso del iniciador, en cada caso en base a la cantidad total de iniciador, antes de comenzar la adición de los monómeros olefinicamente insaturados.  
35

La cantidad de iniciador es un factor importante para la presencia suficiente de radicales en la solución de reacción. La cantidad de iniciador debe elegirse de modo que haya suficientes radicales disponibles en todo momento para que los monómeros agregados puedan reaccionar. Si la cantidad de iniciador aumenta, se pueden hacer reaccionar cantidades más grandes de monómeros al mismo tiempo.

40 Otro factor que puede determinar la velocidad de reacción es la estructura de los monómeros, es decir, en particular sus propiedades estructurales y la reactividad resultante de ello.

El control de la concentración de los monómeros libres puede así controlarse mediante la interacción de la cantidad de iniciador, la velocidad de adición de iniciador, la velocidad de adición de monómero y la elección de monómeros. Tanto la lentificación de la dosificación, como el aumento en la cantidad de iniciador, así como el inicio temprano con  
45 la adición del iniciador, sirven en particular al objetivo de mantener la concentración de los monómeros libres por debajo de los límites mencionados anteriormente.

La concentración de los monómeros en la solución de reacción se puede determinar por cromatografía de gases en cada momento de la reacción. Los parámetros típicos para la determinación cromatográfica de gases son los siguientes: columna capilar de sílice de 50 m con fase de polietilenglicol o columna capilar de sílice de 50 m con fase  
50 de polidimetilsiloxano, gas portador helio, inyector dividido a 150°C, temperatura del horno 40 a 220°C, detector de ionización de llama, temperatura del detector a 275°C, estándar interno de acrilato de isobutilo. La determinación de la concentración de los monómeros se lleva a cabo en el contexto de la presente invención preferiblemente por cromatografía de gases, en particular manteniendo los parámetros mencionados con anterioridad.

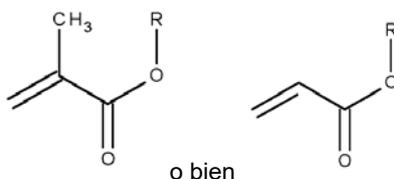
55 Si en este análisis se ha de determinar una concentración de monómeros libres cercana al valor límite para la polimerización de hambre, por ejemplo, debido a una alta proporción de monómeros olefinicamente insaturados que tienen baja reactividad, se pueden usar los parámetros mencionados con anterioridad para controlar la reacción. En este caso, por ejemplo, la velocidad de adición de los monómeros se puede reducir y/o la cantidad de iniciador se puede aumentar.

Los monómeros olefinicamente insaturados adecuados pueden ser mono- o poliolefinicamente insaturados. Preferiblemente, están presentes al menos un monómero monoolefinicamente insaturado y al menos un monómero poliinsaturado.

5 Los ejemplos de monómeros monoolefinicamente insaturados adecuados incluyen monómeros vinílicos monoolefinicamente insaturados tales como, en particular, monómeros monoolefinicamente insaturados a base de (met)acrilato y compuestos alílicos. Los ejemplos son también ácidos carboxílicos alfa-beta-insaturados. En cualquier caso, pero no necesariamente de modo exclusivo, se usan preferiblemente monómeros monoolefinicamente insaturados a base de (met)acrilato.

10 Los monómeros monoolefinicamente insaturados a base de (met)acrilato pueden ser, por ejemplo, ácido (met)acrílico y ésteres, nitrilos o amidas de ácido (met)acrílico.

Se da preferencia a los ésteres del ácido (met)acrílico con un radical R que no está olefinicamente insaturado.



15 El radical R puede ser alifático o aromático. El radical R es preferiblemente alifático. El radical R puede ser, por ejemplo, un radical alquilo o contener heteroátomos. Ejemplos de radicales R que contienen heteroátomos son los éteres. En cualquier caso, pero no necesariamente de modo exclusivo, se usan monómeros en los que el radical R es un radical alquilo.

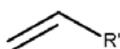
En el caso en que R sea un radical alquilo, se puede tratar, por ejemplo, de un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico. En los tres casos, se puede tratar de radicales alquilo no sustituidos o sustituidos con grupos funcionales. El radical alquilo tiene preferiblemente 1 a 20, con preferencia particular, 1 a 10 átomos de carbono.

20 Los ésteres monoinsaturados particularmente preferidos de ácido (met)acrílico con un radical alquilo no sustituido son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de tert-butilo, (met)acrilato de amilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilatos de cicloalquilo tales como (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de ciclohexilo, en los que se prefieren (met)acrilato de n- y tert-butilo y metacrilato de metilo.

25 Los ésteres monoinsaturados adecuados de ácido (met)acrílico con un radical alquilo sustituido pueden estar preferiblemente sustituidos con uno o más grupos hidroxilo.

30 Los ésteres monoinsaturados particularmente preferidos de ácido (met)acrílico que tienen un radical alquilo sustituido con uno o más grupos hidroxilo son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo.

En el caso de otros monómeros monoinsaturados vinílicos, se trata de monómeros con el radical R' en el grupo vinilo que no está olefinicamente insaturado.



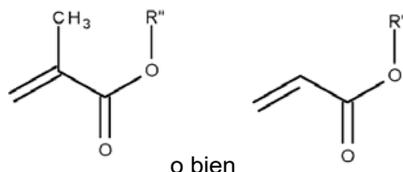
El radical R' puede ser alifático o aromático, prefiriéndose los radicales aromáticos.

35 El radical R' puede ser un radical hidrocarbonado o puede contener heteroátomos. Los ejemplos de radicales R' que contienen heteroátomos son éteres, ésteres, amidas, nitrilos y heterociclos. El radical R' es preferiblemente un radical hidrocarbonado. En el caso de que R' sea un radical hidrocarbonado, este puede estar sustituido con heteroátomos o puede no estar sustituido, prefiriéndose los radicales no sustituidos. El radical R' es preferiblemente un radical hidrocarbonado aromático.

Otros monómeros olefinicamente insaturados vinílicos de especial preferencia son los hidrocarburos vinilaromáticos, en particular viniltolueno, alfa-metilestireno y, en particular, estireno.

45 Otros monómeros preferidos que contienen heteroátomos son monómeros olefinicamente insaturados, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-dimetilacrilamida, acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilformamida, N-vinilimidazol y N-vinil-2-metilimidazolina.

Los ejemplos de monómeros poliolefinicamente insaturados adecuados incluyen ésteres de ácido (met)acrílico con un radical R" olefinicamente insaturado y éteres alílicos de alcoholes polivalentes.



En el caso del radical R", se puede tratar, por ejemplo, de un radical alilo o un radical éster de ácido (met)acrílico.

5 Los monómeros poliolefinicamente insaturados preferidos son el di(met)acrilato de etilenglicol, el di(met)acrilato de 1,2-propilenglicol, el di(met)acrilato de 1,2-propilenglicol, di(met)acrilato de 2,2-propilenglicol, 1,4-di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 3-metilpentanodiol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol y (met)acrilato de alilo.

10 Los compuestos poliolefinicamente insaturados preferidos también son ésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico de alcoholes que tienen más de dos grupos OH, por ejemplo tri(met)acrilato de trimetilolpropano o tri(met)acrilato de glicerol, pero también monoaliléter de di(met)acrilato de trimetilolpropano, dialiléter de (met)acrilato de trimetilolpropano, monoaliléter de tri(met)acrilato de pentaeritritol, dialiléter de di(met)acrilato de pentaeritritol, trialiléter de (met)acrilato de pentaeritritol, sacarosa de trialilo y sacarosa de pentaalilo.

15 El metacrilato de alilo se usa con preferencia particular como un monómero poliolefinicamente insaturado.

La mezcla de monómeros olefinicamente insaturados contiene al menos un monómero poliolefinicamente insaturado. Preferiblemente, la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados también contiene uno o más ésteres monoinsaturados de ácido (met)acrílico con un radical alquilo no sustituido.

20 Preferiblemente, la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados contiene 0,1 al 6,0% en moles, con preferencia particular, 0,1 al 2,0% en moles, con preferencia muy particular, 0,1 al 1,0% en moles de monómeros poliolefinicamente insaturados.

25 Preferiblemente, la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados contiene del 0,1 al 6,0% en moles, con preferencia particular, del 0,1 al 2,0% en moles, con preferencia muy particular, del 0,1 al 2,0% en moles de metacrilato de alilo. Muy preferiblemente, aparte del metacrilato de alilo, no hay otros monómeros poliolefinicamente insaturados contenidos en la mezcla.

30 La mezcla de monómeros olefinicamente insaturados contiene preferiblemente menos de 10,0% en peso, más preferiblemente menos del 5,0% en peso de hidrocarburos vinilaromáticos, en base a la cantidad total de monómeros olefinicamente insaturados usados en la polimerización. Más preferiblemente, no se incluyen hidrocarburos vinilaromáticos en la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados. Se prefiere particularmente si se usa menos del 10,0% en peso, con preferencia particular, menos del 5,0% en peso, en base a la cantidad total de monómeros olefinicamente insaturados utilizados en la polimerización, de monómeros olefinicamente insaturados que tienen grupos aromáticos. En particular, no se incluyen monómeros olefinicamente insaturados que tengan grupos aromáticos en la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados.

35 De ello se deduce que los hidrocarburos vinilaromáticos especificados anteriormente como preferidos, en particular viniltolueno, alfa-metilestireno y estireno, son por supuesto preferidos solo dentro del grupo de monómeros que contienen grupos aromáticos. Sin embargo, en el sentido de la invención, estos monómeros preferiblemente no se usan. Si, en casos individuales, el uso de tales monómeros todavía es factible, se da preferencia al uso de los monómeros que se identifican como preferidos y que contienen grupos aromáticos.

En una realización preferida, la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados contiene:

40 - 98,0 al 99,5% en peso de uno o más ésteres monoinsaturados de ácido (met)acrílico con radicales alquilo no sustituidos, en donde los radicales alquilo tienen preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y

- 0,5 al 2,0% en peso de uno o más ésteres poliinsaturados de ácido (met)acrílico,

en cada caso en base a la cantidad total de monómeros olefinicamente insaturados utilizados en la polimerización.

45 Preferiblemente, se agrega al menos un disolvente a la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados, en donde el disolvente es miscible con agua preferiblemente en cualquier proporción y en cualquier proporción con la mezcla de monómeros olefinicamente insaturados. Los disolventes orgánicos adecuados son N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y éter alcoholes tales como, en particular, metoxipropanol, debiéndose observar que ya es posible prescindir de disolventes a base de pirrolidona por razones ecológicas. Sin embargo, la cantidad de disolvente

orgánico se elige de modo que se mantenga el carácter acuoso de la dispersión que se obtiene en última instancia.

Como resultado del proceso de producción descrito, los copolímeros en la dispersión acuosa de acuerdo con la invención tienen, en particular, una estructura de núcleo-envoltura que puede lograrse mediante el proceso de producción indicado. La estructura de núcleo-cubierta se caracteriza por un núcleo que comprende al menos un poliuretano y una cubierta que contiene al menos un polímero que se ha obtenido por polimerización de monómeros olefinicamente insaturados.

La estructura de núcleo-cubierta descrita se logra por las condiciones especiales de reacción de la polimerización de hambre. Nunca hay cantidades importantes de monómeros olefinicamente insaturados presentes en presencia del poliuretano cargado durante todo el tiempo de reacción, que podrían penetrar en la partícula de poliuretano. Como resultado de los radicales que siempre están presentes en la fase acuosa durante la adición del monómero y son proporcionados por el iniciador soluble en agua, se forman oligómeros inmediatamente después de la adición y ya no pueden penetrar en el poliuretano. Estos luego se polimerizan sobre la superficie del poliuretano.

En una realización preferida, la relación en peso de núcleo a envoltura es de 80:20 a 20:80, más preferiblemente de 60:40 a 40:60. Lo que se entiende aquí es la relación de las cantidades de componentes utilizados para preparar el núcleo (etapa (i), poliuretano) y la envoltura (etapa (ii), mezcla de monómeros olefinicamente insaturados).

Los copolímeros (MP) en la dispersión acuosa tienen preferiblemente un tamaño de partícula (promedio  $z$ ) de 60 a 130, con preferencia particular, de 70 a 115 nm, medido por espectroscopia de correlación de fotones con un Malvern Nano S90 (Malvern Instruments) a  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . El dispositivo, equipado con un láser He-Ne de 4 mW a una longitud de onda de 633 nm, cubre un intervalo de tamaño de 1 a 3000 nm.

Los copolímeros (MP) pueden estar preferiblemente reticulados. La fracción de gel de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención es preferiblemente del 40 al 97% en peso, con preferencia particular, del 75 al 90% en peso, cada una en base a los sólidos de la dispersión.

La fracción de gel se puede determinar gravimétricamente mediante liofilización de la dispersión, determinación de la masa total del polímero liofilizado (corresponde al sólido de la dispersión en el marco de la determinación del contenido de gel) y luego extracción del polímero a  $25^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas en un exceso de tetrahidrofurano (proporción de tetrahidrofurano a polímero liofilizado = 300:1). La porción insoluble se separa y se seca a  $50^{\circ}\text{C}$  durante cuatro horas en un horno de convección. Posteriormente, la fracción insoluble y seca se pesa y se forma el cociente con la masa total del polímero liofilizado. El valor obtenido corresponde a la proporción de gel.

El peso molecular medio en peso de los copolímeros (MP) es preferiblemente de  $3 \times 10^7$  g/mol a  $8,5 \times 10^9$  g/mol, en el que el peso molecular medio en peso puede determinarse con dispersión de luz láser de ángulo pequeño.

El índice de acidez de los copolímeros (MP) es preferiblemente de 0 a 220 mg de KOH/g de resina sólida, preferiblemente de 0 a 40 mg de KOH/g de resina sólida, más preferiblemente de 0 a 25 mg de KOH/g de resina sólida. El índice de OH es preferiblemente menor que 70, preferiblemente menor que 20 mg de KOH/g de resina sólida. Las expresiones resina sólida y cuerpo sólido con respecto a un polímero o una dispersión de un polímero son equivalentes. Por lo tanto, se trata en particular de cuerpos sólidos o del contenido de sólidos de una dispersión polimérica como se explica a continuación.

Según la norma DIN EN ISO 2114, el índice de acidez se puede determinar en una solución homogénea de THF/agua (9 partes en volumen de THF y 1 parte en volumen de agua destilada) con solución etanólica de hidróxido de potasio.

El índice de OH puede calcularse según R.-P. Krüger, R. Gnauck y R. Algeier, Plaste und Kautschuk, 20, 274 (1982), usando anhídrido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina como catalizador en una solución de tetrahidrofurano (THF)/dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente, en donde el exceso restante de anhídrido de ácido acético después de la acetilación se hidroliza por completo y el ácido acético se titula de nuevo potenciométricamente con una solución alcohólica de hidróxido de potasio.

Las dispersiones acuosas de al menos un copolímero (MP) tienen preferiblemente un contenido de sólidos del 15 al 45% en peso, con preferencia particular, del 25 al 35% en peso. Dichos contenidos sólidos pueden ajustarse sin problema mediante el uso de cantidades apropiadas de disolventes orgánicos y, en particular, agua en la preparación de los copolímeros y/o mediante la correspondiente dilución después de la preparación.

La proporción de copolímeros (MP) está en el intervalo del 2,0 al 30,0% en peso, preferiblemente del 3,0 al 20,0% en peso, con preferencia particular, del 4,0 al 15,0% en peso, en cada caso en base al peso total de la laca base (b.2.1) acuosa pigmentada.

La laca base (b.2.1) que se utilizará de acuerdo con la invención contiene al menos un producto de reacción especial (R), con preferencia, exactamente un producto de reacción (R).

Los productos de reacción son lineales. En principio, los productos de reacción lineal pueden obtenerse mediante la

reacción de reactivos difuncionales, en cuyo caso la unión de los reactivos a través de la reacción de los grupos funcionales da como resultado una estructura lineal, es decir, de tipo cadena. Por ejemplo, en el caso de que el producto de reacción sea un polímero, la columna vertebral del polímero tiene un carácter lineal.

5 Por ejemplo, si el producto de reacción es un poliéster, se pueden usar como reactivos dioles y ácidos dicarboxílicos, en donde luego en el producto de reacción, la secuencia de los enlaces éster tiene carácter lineal. Con preferencia, por lo tanto, se usan principalmente reactivos difuncionales en la preparación del producto de reacción (R). Por lo tanto, otros reactivos tales como en particular compuestos monofuncionales no se usan preferiblemente o solo en cantidades menores. En particular, se utilizan al menos el 80% en moles, preferiblemente al menos el 90% en moles, y muy particularmente en forma exclusiva reactivos difuncionales. Si se usan otros reactivos, estos se seleccionan  
10 preferiblemente de modo exclusivo del grupo de reactivos monofuncionales. Sin embargo, se prefiere que solo se usen reactivos difuncionales.

Los grupos funcionales adecuados de los reactivos son los grupos funcionales conocidos por los expertos en la técnica en este sentido. Además, básicamente también son conocidas las combinaciones de reactivos con grupos  
15 funcionales correspondientes que pueden unirse entre sí y, por lo tanto, pueden servir para la preparación del producto de reacción. Lo mismo rige para las condiciones de reacción necesarias para los enlaces. Los grupos funcionales preferidos de los reactivos son grupos hidroxilo, carboxilo, imino, carbamato, alofanato, tio, anhídrido, epoxi, isocianato, metilol, metilol éter, siloxano y/o amino, en especial, grupos hidroxilo y carboxilo. Las combinaciones preferidas de grupos funcionales que pueden unirse entre sí son grupos hidroxilo y carboxilo, grupos  
20 isocianato e hidroxilo, grupos isocianato y amino, grupos epoxi y carboxilo y/o grupos epoxi y amino, en donde en la elección de los grupos funcionales, se ha de tener en cuenta que se obtiene la funcionalidad hidroxilo y el índice de acidez del producto de reacción descritos más abajo. Muy particularmente preferida es una combinación de grupos hidroxilo y carboxilo. En esta realización, por lo tanto, al menos un reactivo tiene grupos hidroxilo y al menos un reactivo adicional tiene grupos carboxilo. Preferiblemente, se usa una combinación de reactivos dihidroxilo-funcionales y dicarboxi-funcionales. Mediante la realización de la reacción en sí conocida, se forman en la reacción de estos  
25 reactivos los productos de reacción que contienen enlaces éster.

El producto de reacción es hidroxifuncional. Se prefiere que los reactivos reaccionen de manera que las moléculas lineales resultantes tengan dos grupos hidroxilo terminales. Esto significa que en cada caso un grupo hidroxilo está presente en los dos extremos de las moléculas formadas respectivamente.

30 El producto de reacción tiene un índice de acidez menor que 20, preferiblemente menor que 15, más preferiblemente menor que 10, y más preferiblemente menor que 5 mg de KOH/g. Por lo tanto, preferiblemente tiene solo una cantidad muy pequeña de grupos ácido carboxílico. El índice de acidez se determina en el contexto de la presente invención, a menos que se indique explícitamente lo contrario, de acuerdo con la norma DIN 53402.

Al igual que el bajo índice de acidez, la funcionalidad hidroxilo descrita se puede obtener, por ejemplo, de una manera conocida por se mediante el uso de proporciones adecuadas de reactivos con los grupos funcionales  
35 correspondientes. En el caso preferido de usar reactivos dihidroxilo-funcionales y dicarboxi-funcionales en la preparación, por lo tanto, se usa un exceso correspondiente del componente dihidroxilo-funcional. En este contexto, se explica lo siguiente: Por razones puramente estadísticas, por supuesto, en una implementación real no solo se obtienen moléculas que tienen, por ejemplo, la funcionalidad (di)hidroxilo deseada. Al elegir las condiciones adecuadas, por ejemplo, un exceso de reactivos dihidroxilo-funcionales, y realizar la reacción hasta que se obtenga el  
40 índice de acidez deseado, se garantiza que los productos de reacción o las moléculas que constituyen el producto de reacción son en promedio hidroxifuncionales. La persona experta en la técnica sabe cómo elegir las condiciones apropiadas.

En la preparación del producto de reacción, al menos un compuesto (v) se usa o reacciona como un reactivo que  
45 tiene dos grupos funcionales (v.1) y un radical hidrocarbonado alifático o aralifático (v.2) dispuesto entre los dos grupos funcionales, con 12 a 70, preferiblemente 22 a 55, con preferencia particular, 30 a 40 átomos de carbono. Los compuestos (v) consisten así en dos grupos funcionales y el radical hidrocarbonado. Como grupos funcionales, por supuesto, se tienen en cuenta los grupos funcionales descritos anteriormente, en particular los grupos hidroxilo y carboxilo. Se sabe que los radicales hidrocarbonados alifáticos son radicales hidrocarbonados acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados que no son aromáticos. Los radicales hidrocarbonados aralifáticos son aquellos que  
50 contienen unidades estructurales tanto alifáticas como aromáticas.

El peso molecular medio en número de los productos de reacción puede variar ampliamente y es preferiblemente de 600 a 40.000 g/mol, en particular de 800 a 10.000 g/mol, con preferencia muy particular, de 1.200 a 5.000 g/mol. El peso molecular medio en número se determina en el contexto de la presente invención, a menos que se indique explícitamente lo contrario, mediante ósmosis de presión de vapor. Se midió por medio de un osmómetro de presión  
55 de vapor (modelo 10.00, empresa Knauer) en series de concentración del componente por probar en tolueno a 50°C con benzofenona como sustancia de calibración para determinar la constante de calibración experimental del instrumento de medición utilizado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", Akademie-Verlag, Berlín, p. 47-54, 1982, en la que se utilizó becilo como sustancia de calibración).

Los compuestos preferidos (v) son ácidos grasos diméricos o están contenidos en ácidos grasos diméricos. En la preparación de los productos de reacción (R) se utilizan así, preferiblemente, pero no necesariamente exclusivamente, ácidos grasos diméricos como compuesto (v). Los ácidos grasos diméricos (también conocidos desde hace mucho tiempo como ácidos grasos dimerizados o ácidos dímeros) son en general, y especialmente dentro del contexto de la presente invención, mezclas que se preparan mediante oligomerización de ácidos grasos insaturados. Pueden prepararse, por ejemplo, mediante dimerización catalítica de ácidos grasos vegetales insaturados, en particular ácidos grasos insaturados C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>, que se utilizan como materiales de partida. El enlace se realiza principalmente de acuerdo con el tipo Diels-Alder y, dependiendo del número y la posición de los dobles enlaces de los ácidos grasos utilizados para preparar los ácidos grasos diméricos, resultan mezclas de productos predominantemente diméricos, los que entre los grupos carboxilo presentan grupos cicloalifáticos, lineales alifáticos, alifáticos ramificados y también grupos hidrocarbonados aromáticos C<sub>6</sub>. Dependiendo del mecanismo y/u opcionalmente de la hidrogenación posterior, los radicales alifáticos pueden estar saturados o insaturados y también la proporción de grupos aromáticos puede variar. Los residuos entre los grupos de ácido carboxílico contienen, por ejemplo, de 24 a 44 átomos de carbono. Preferiblemente, se usan ácidos grasos que contienen 18 átomos de carbono para la preparación, de modo que el producto dimérico tiene así 36 átomos de carbono. Preferiblemente, los radicales que unen los grupos carboxilo de los ácidos grasos diméricos no tienen enlaces insaturados ni radicales hidrocarbonados aromáticos.

Para los fines de la presente invención, se usan por lo tanto preferiblemente para la preparación los ácidos grasos C<sub>18</sub>. De forma particularmente preferente se usan ácido linolénico, linoleico u oleico.

Dependiendo del procedimiento de reacción, en la oligomerización mencionada anteriormente se obtienen mezclas que contienen principalmente moléculas diméricas pero también triméricas, así como moléculas monoméricas y otros subproductos. Por lo general, se purifica por destilación. Los ácidos grasos diméricos disponibles comercialmente generalmente contienen al menos el 80% en peso de moléculas diméricas, hasta el 19% en peso de moléculas triméricas y como máximo 1% en peso de moléculas monoméricas y otros subproductos.

Se prefiere usar ácidos grasos diméricos que consisten en al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, con preferencia muy particular, al menos 98% en peso, de moléculas de ácido graso dimérico.

Para los propósitos de la presente invención, se prefiere usar ácidos grasos diméricos que contengan al menos 90% en peso de moléculas diméricas, menos de 5% en peso de moléculas triméricas y menos de 5% en peso de moléculas monoméricas y otros subproductos. Se prefiere particularmente usar ácidos grasos diméricos que consisten en 95 a 98% en peso de moléculas diméricas, menos de 5% en peso de moléculas triméricas y menos de 1% en peso de moléculas monoméricas y otros subproductos. Asimismo, se utilizan en forma particularmente preferida ácidos grasos diméricos que consisten en al menos 98% en peso de moléculas diméricas, menos de 1,5% en peso de moléculas triméricas y menos de 0,5% en peso de moléculas monoméricas y otros subproductos. La determinación de las proporciones de las moléculas monoméricas, diméricas y triméricas y otros subproductos en los ácidos grasos diméricos se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante cromatografía de gases (GC). Los ácidos grasos diméricos se convierten antes del análisis de GC a través del método del trifluoruro de boro en los ésteres metílicos correspondientes (ver DIN EN ISO 5509) y luego se analizan mediante GC.

En el contexto de la presente invención, la característica básica de los "ácidos grasos diméricos" es, por lo tanto, que su preparación comprende la oligomerización de ácidos grasos insaturados. En esta oligomerización se obtienen predominantemente, esto es preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso y en particular al menos 98% en peso de productos diméricos. El hecho de que se formen productos predominantemente diméricos en la oligomerización, que contienen exactamente dos moléculas de ácidos grasos, justifica esta denominación ya común. Un término alternativo para el término pertinente "ácidos grasos diméricos" es, por lo tanto, "mezcla que contiene ácidos grasos dimerizados". Por el uso de ácidos grasos diméricos se realiza automáticamente el uso de compuestos difuncionales (v). Esto también justifica la elección hecha en el contexto de la presente invención de que los ácidos grasos diméricos se usan preferiblemente como compuesto (v). Pues los compuestos (v) son evidentemente el principal constituyente de las mezclas conocidas como ácidos grasos diméricos. Por lo tanto, si se usan ácidos grasos diméricos como compuestos (v), esto quiere decir que estos compuestos (v) se usan en forma de mezclas correspondientes con moléculas monoméricas y/o triméricas y/u otros subproductos como se describió anteriormente.

Los ácidos grasos diméricos que se utilizarán pueden obtenerse como productos comerciales. Los ejemplos incluyen Radiacid 0970, Radiacid 0971, Radiacid 0972, Radiacid 0975, Radiacid 0976 y Radiacid 0977 de Oleon, Pripol 1006, Pripol 1009, Pripol 1012 y Pripol 1013 de Croda, Empol 1008, Empol 1061 y Empol 1062 de BASF SE y Unidyme 10 y Unidym TI de Arizona Chemical.

Otros compuestos preferidos (v) son dioles diméricos o están contenidos en dioles diméricos. Los dioles diméricos se conocen desde hace mucho tiempo y se mencionan en la literatura científica como alcoholes grasos diméricos. Éstas son mezclas que se preparan, por ejemplo, por oligomerización de ácidos grasos insaturados o sus ésteres y posterior hidrogenación de los grupos ácido o éster o por oligomerización de alcoholes grasos insaturados. Como materiales de partida, se pueden usar ácidos grasos C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub> insaturados o sus ésteres o alcoholes grasos C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub> insaturados. Los radicales hidrocarbonados que unen a los grupos hidroxilo en los dioles diméricos se definen

como los radicales hidrocarbonados que separan a los grupos carboxilo de los ácidos grasos diméricos.

Así, por ejemplo, el documento DE-11 98 348 describe su preparación por dimerización de alcoholes grasos insaturados con compuestos básicos de metales alcalinotérreos a más de 280°C.

5 También pueden prepararse por hidrogenación de ácidos grasos diméricos como se describe anteriormente y/o sus ésteres de acuerdo con la solicitud de patente alemana DE-B-17 68 313. Bajo las circunstancias descritas en el mismo, no sólo los grupos carboxilo de los ácidos grasos se hidrogenan a grupos hidroxilo, sino que también se hidrogenan parcial o completamente opcionalmente también los enlaces dobles contenidos en los ácidos grasos diméricos o sus ésteres. Sin embargo, también es posible llevar a cabo la hidrogenación de tal manera que los dobles enlaces se retengan completamente durante la hidrogenación. En este caso, se obtienen dioles diméricos insaturados. La hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente de tal manera que los dobles enlaces se hidrogenen en lo posible completamente.

Otra posibilidad para la preparación de dioles diméricos es la dimerización de alcoholes insaturados en presencia de catalizadores de sílice/alúmina y compuestos básicos de metales alcalinos de acuerdo con la Solicitud Internacional WO 91/13918.

15 Independientemente de los métodos descritos para preparar los dioles diméricos, se usan preferiblemente aquellos dioles diméricos que se han preparado a partir de ácidos grasos C<sub>18</sub> o sus ésteres o alcoholes grasos C<sub>18</sub>. De esta manera se forman predominantemente dioles diméricos con 36 átomos de carbono.

Los dioles diméricos, que se han preparado de acuerdo con los procesos técnicos antes mencionados, siempre contienen también cantidades variables de trioles triméricos y alcoholes monofuncionales. En general, la proporción de moléculas diméricas es superior al 70% en peso y el resto son moléculas triméricas y moléculas monoméricas. Para los fines de la invención, se pueden usar tanto estos dioles diméricos como los dioles diméricos más puros con más del 90% en peso de moléculas diméricas. Son particularmente preferidos los dioles diméricos con más de 90 a 99% en peso de moléculas diméricas, de los cuales se prefieren particularmente los dioles diméricos cuyos dobles enlaces y/o los radicales aromáticos están al menos parcial o completamente hidrogenados. Un término alternativo para el término pertinente "dioles diméricos" es, por lo tanto, "mezcla que contiene dímeros que se puede preparar por dimerización de alcoholes grasos". Por el uso de dioles diméricos se realiza automáticamente el uso de compuestos difuncionales (v). Esto también justifica la elección hecha en el contexto de la presente invención de que se utilizan dioles diméricos como compuesto (v). Pues los compuestos (v) son evidentemente el constituyente principal de las mezclas denominadas dioles diméricos. Si se usan dioles diméricos como compuestos (v), se entiende que estos compuestos (v) están en forma de mezclas con moléculas monoméricas y/o triméricas y/u otros subproductos, como se describió anteriormente.

Preferiblemente, la funcionalidad hidroxilo media de los dioles diméricos debería ser 1,8 a 2,2.

Para los fines de la presente invención, por lo tanto, se prefiere particularmente usar tales dioles diméricos que pueden prepararse por hidrogenación a partir de los ácidos grasos diméricos descritos anteriormente. Se prefieren especialmente aquellos dioles diméricos que consisten en ≥90% en peso de moléculas diméricas, ≤5% en peso de moléculas triméricas y ≤5% en peso de moléculas monoméricas y otros subproductos y/o tienen una funcionalidad hidroxilo de 1,8 a 2,2. Se prefiere particularmente usar tales dioles que pueden prepararse por hidrogenación a partir de ácidos grasos diméricos que contienen de 95 a 98% en peso de moléculas diméricas, menos de 5% en peso de moléculas triméricas y menos de 1% en peso de moléculas monoméricas y otros subproductos. Asimismo, se prefiere usar particularmente aquellos dioles que pueden prepararse por hidrogenación a partir de ácidos grasos diméricos que contienen ≥98% en peso de moléculas diméricas, ≤1,5% en peso de moléculas triméricas y ≤0,5% en peso de moléculas monoméricas y otros subproductos.

Los ácidos grasos diméricos, que se pueden usar para preparar los dioles diméricos, contienen fragmentos moleculares tanto alifáticos como opcionalmente aromáticos, como se describió anteriormente, dependiendo del procedimiento de reacción. Los fragmentos moleculares alifáticos también pueden dividirse en lineales y cíclicos, que a su vez pueden estar saturados o insaturados. Por medio de una hidrogenación, los fragmentos de moléculas alifáticas aromáticas e insaturadas se pueden convertir en fragmentos de moléculas alifáticas saturadas correspondientes. Los dioles diméricos que se pueden usar como componente (v) pueden ser saturados o insaturados. Los dioles diméricos son preferiblemente alifáticos, en particular alifáticos y saturados.

50 Para los fines de la presente invención, se prefiere usar aquellos dioles diméricos que pueden prepararse hidrogenando los grupos de ácido carboxílico de ácidos grasos diméricos alifáticos preferiblemente saturados.

Se da particular preferencia a aquellos dioles diméricos que pueden prepararse por hidrogenación a partir de ácidos grasos diméricos que contienen ≥98% en peso de moléculas diméricas, ≤1,5% en peso de moléculas triméricas y ≤0,5% en peso de moléculas monoméricas y otros subproductos.

55 Los dioles diméricos tienen con preferencia particular un índice de hidroxilo de 170 a 215 mg de KOH/g, con preferencia muy particular, 195 a 212 mg de KOH/g y en particular 200 a 210 mg de KOH/g, determinado por DIN ISO 4629 Los dioles diméricos tienen una viscosidad de 1500 a 5000 mPas, más preferiblemente de 1800 a 2800

mPas (25°C, Brookfield, ISO 2555).

Los dioles diméricos particularmente preferidos para usar son los productos comerciales Pripol® 2030 y en particular Priopol® 2033 de Uniquema o Sovermol® 908 de BASF SE.

5 Los productos de reacción preferidos (R) se pueden preparar por reacción de ácidos grasos diméricos con compuestos dihidroxi-funcionales alifáticos, aralifáticos o aromáticos. Los compuestos alifáticos son compuestos orgánicos que no son aromáticos. Pueden ser lineales, cíclicos o ramificados. Son posibles, por ejemplo, los compuestos que consisten en dos grupos hidroxilo y un radical hidrocarbonado alifático. También son posibles los compuestos que, además de los átomos de oxígeno contenidos en los dos grupos hidroxilo, contienen heteroátomos adicionales tales como oxígeno o nitrógeno, en particular oxígeno, por ejemplo, en forma de enlaces éter y/o éster.

10 Los compuestos aralifáticos son aquellos que contienen unidades estructurales tanto alifáticas como aromáticas. Sin embargo, se prefiere que los productos de reacción (R) se preparen haciendo reaccionar ácidos grasos diméricos con compuestos dihidroxi-funcionales alifáticos.

Los compuestos dihidroxi-funcionales alifáticos, aralifáticos o aromáticos tienen preferiblemente un peso molecular medio en número de 120 a 6000 g/mol, con preferencia particular, de 200 a 4500 g/mol.

15 La indicación de un peso molecular promedio en número implica, por lo tanto, que los compuestos dihidroxi-funcionales preferidos son mezclas de moléculas dihidroxi-funcionales de diferentes tamaños. Los compuestos con función dihidroxi son preferentemente dioles de poliéter, dioles de poliéster o dioles diméricos.

En el contexto de la presente invención, se prefiere que los ácidos grasos diméricos y los compuestos dihidroxi-funcionales alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, preferiblemente alifáticos, se hagan reaccionar entre sí con una

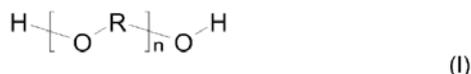
20 relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7, preferiblemente de 0,8/2,2 a 1,6/1,8 y más preferiblemente de 0,9/2,1 a 1,5/1,8. Por el exceso de grupos hidroxilo, por lo tanto, se obtienen productos de reacción con hidroxilo-funcionales, que además tienen un bajo índice de acidez. Por la cantidad de exceso, se puede controlar el peso molecular del producto de reacción. Si sólo se utiliza un ligero exceso del reactivo con función hidroxilo, se forman productos correspondientes de cadena más larga, ya que solo así se garantiza la conversión completa de los grupos ácidos disponibles. Con un mayor exceso de los reactivos hidroxilo-funcionales se obtienen productos de reacción de cadena más corta. El peso molecular promedio en número de los productos de reacción está, por supuesto, también influenciado por el peso molecular de los reactivos, por ejemplo, los compuestos dihidroxi-funcionales alifáticos preferidos. El peso molecular promedio en número de los productos de reacción preferidos puede variar

25 ampliamente y es preferiblemente de 600 a 40,000 g/mol, en particular de 800 a 10,000 g/mol, muy particularmente de 1200 a 5000 g/mol.

Los productos de reacción preferidos también pueden describirse como compuestos lineales en bloques A-(B-A)<sub>n</sub>. Al menos un tipo de bloques se basa en una conexión (v). Preferiblemente, los bloques B se basan en ácidos grasos diméricos, es decir, compuestos (v). Los bloques A se basan preferiblemente en compuestos dihidroxi-funcionales alifáticos, más preferiblemente en dioles de poliéter, dioles de poliéster o dioles diméricos alifáticos. En este último

35 caso, el producto de reacción respectivo se basa, por lo tanto, exclusivamente en compuestos enlazados entre sí (v).

Los productos de reacción (R) muy particularmente preferidos se pueden preparar haciendo reaccionar ácidos grasos diméricos con al menos un compuesto dihidroxi-funcional alifático de la fórmula estructural general (I):



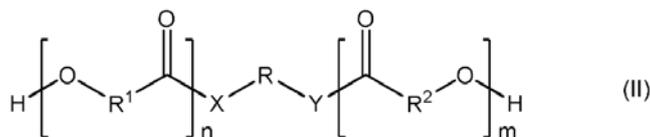
en donde en el caso de R se trata de un radical alquileo C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> y n se selecciona de manera correspondiente de modo tal que el compuesto de la fórmula (I) posea un peso molecular medio en número de 120 a 6000 g/mol, se usen los ácidos grasos diméricos y los compuestos de la fórmula (I) en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7, en donde el producto de reacción resultante posea un peso molecular medio en número de 600 a 40000 g/mol y un índice de acidez de menos de 10 mg de KOH/g.

40

En una realización muy particularmente preferida, n se elige aquí de modo tal que el compuesto de la fórmula (I) tenga un peso molecular medio en número de 450 a 2200 g/mol, en particular de 800 a 1200 g/mol. En el caso de R, se trata preferiblemente de un radical alquileo C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub>. Se trata de modo particularmente preferible de un radical isopropileno o tetrametileno. Más preferiblemente, el compuesto de la fórmula (I) es polipropilenglicol o politetrahydrofurano. Los ácidos grasos diméricos y los compuestos de la fórmula (I) se usan preferiblemente en este documento en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,3/1,7. El producto de reacción resultante en esta realización tiene

50 preferiblemente un peso molecular medio en número de 1500 a 5000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 4500 g/mol y con preferencia muy particular, de 2500 a 4000 g/mol.

También los productos de reacción (R) muy particularmente preferidos pueden prepararse haciendo reaccionar ácidos grasos diméricos con al menos un compuesto dihidroxi-funcional de la fórmula estructural general (II):



en donde

R representa un radical orgánico divalente que comprende 2 a 10 átomos de carbono,

5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan, de modo independiente entre sí, radicales alquileo de cadena lineal o ramificados con 2 a 10 átomos de carbono,

X e Y representan, de modo independiente entre sí, O, S o NR<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y

10 m y n se seleccionan correspondientemente de modo tal que el compuesto de la fórmula (II) posea un peso molecular medio en número de 450 a 2200 g/mol,

en donde los componentes (a) y (b) se usan en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante presenta un peso molecular medio en número de 1200 a 5000 g/mol y un índice de acidez de menos de 10 mg de KOH/g.

15 En la fórmula estructural (II), R representa un radical orgánico divalente que comprende de 2 a 10 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. El radical R puede ser, por ejemplo, alifático, aromático o aralifático. Además de los átomos de carbono y de hidrógeno, el radical R también puede contener heteroátomos como, por ejemplo, O o N. Puede ser saturado o insaturado. Preferiblemente, R representa un radical alifático de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un radical alifático de 2 a 6 átomos de carbono, y lo más preferiblemente un radical alifático de 2 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo, el radical R representa C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>,  
20 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, independientemente entre sí, representan radicales alquileo de cadena lineal o ramificados que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono y de manera particularmente preferible de 3 a 5 átomos de carbono. Preferiblemente, estos radicales contienen solo carbono e hidrógeno.

25 En los compuestos de fórmula estructural (II), todos los n radicales R<sup>1</sup> y todos los m radicales R<sup>2</sup> pueden ser idénticos. Asimismo, también es posible que estén presentes diferentes tipos de radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>. Preferiblemente, todos los radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales.

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son, con preferencia muy particular, un radical alquileo C<sub>4</sub> o C<sub>5</sub>, en particular un radical tetrametileno o pentametileno. En una realización muy particularmente preferida de la presente invención, ambos radicales R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son radicales pentametileno.

30 X e Y representan independientemente O, S o NR<sup>3</sup>, en donde R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Preferiblemente, X e Y independientemente uno de otro son O o NR<sup>3</sup>, más preferiblemente estos son independientemente uno de otro O y NH, con preferencia muy particular, X e Y son O.

35 Los índices m y n se seleccionan de manera correspondiente de modo que los compuestos de fórmula estructural (II) tengan un peso molecular medio en número de 450 a 2200 g/mol, preferiblemente 500 a 1400 g/mol, con preferencia particular, 500 a 1200 g/mol. Los poliéster polioles de la fórmula estructural general (I) se pueden preparar en una primera ruta, en donde los compuestos HX-R-YH actúan como los llamados compuestos iniciadores y mediante la polimerización por apertura de anillo de las lactonas de ácidos hidroxicarboxílicos HO-R<sup>1</sup>-COOH y HO-R<sup>2</sup>-COOH, se pueden polimerizar las cadenas de poliéster terminadas en hidroxilo en el compuesto iniciador. Por supuesto, según una segunda ruta, primero pueden prepararse poliésteres terminados en alfa-hidroxigamma-carboxi, por ejemplo  
40 mediante polimerización por apertura de anillo de lactonas de los ácidos hidroxicarboxílicos HO-R<sup>1</sup>-COOH y HO-R<sup>2</sup>-COOH o por policondensación de los ácidos hidroxicarboxílicos HO-R<sup>1</sup>-COOH y HO-R<sup>2</sup>-COOH. Los poliésteres terminados en alfa-hidroxigamma-carboxi se pueden hacer reaccionar, a su vez, con los compuestos HX-R-YH por medio de una reacción de condensación para dar los poliéster dioles para usar de acuerdo con la invención.

45 Los métodos correspondientes se describen, por ejemplo, en la publicación de patente alemana 2234265 "Polilactonas terminadas en hidroxilo" del solicitante Stamicarbon N.V. descrito.

Los ácidos grasos diméricos y los compuestos de fórmula (II) se usan aquí preferiblemente en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,3/1,7. El producto de reacción resultante en esta realización tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de 1200 a 5000 g/mol, preferiblemente de 1200 a 4500 g/mol y con preferencia muy particular, de 1300 a 4500 g/mol.

Asimismo, los productos de reacción (R) muy particularmente preferidos se pueden preparar haciendo reaccionar ácidos grasos diméricos con dioles diméricos, en donde los ácidos grasos diméricos y los dioles diméricos se usan en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante tiene un peso molecular promedio en número de 1200 a 5000 g/mol y un índice de acidez de menos de 10 mg de KOH/g.

- 5 Los dioles diméricos preferidos ya se han descrito anteriormente. Aquí se prefiere que los ácidos grasos diméricos y los dioles diméricos se usen en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,3/1,7. El producto de reacción resultante aquí tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de 1200 a 5000 g/mol, preferiblemente 1300 a 4500 g/mol y con preferencia muy particular, 1500 a 4000 g/mol.

- 10 Se deduce de lo anterior que los productos de reacción (R) se pueden preparar mediante el uso exclusivo de los compuestos (v). Por ejemplo, es posible preparar los productos de reacción utilizando los ácidos grasos diméricos y los dioles diméricos preferidos descritos anteriormente. Ambas clases de compuestos son compuestos (v) o ambas clases de compuestos son mezclas que contienen compuestos difuncionales (v). Sin embargo, es igualmente posible preparar productos de reacción (R) haciendo reaccionar los compuestos (v), preferiblemente ácidos grasos diméricos, con otros compuestos orgánicos, especialmente los de las fórmulas estructurales (I) y (II).

- 15 En el contexto de la presente invención, se prefiere que se use de 30 a 100% en moles de al menos un compuesto (v) en la preparación de los productos de reacción. Si solo se usan los compuestos (v), evidentemente se usan al menos dos compuestos (v).

- 20 La proporción de los productos de reacción (R) está en el intervalo de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 0,5 a 12% en peso, particularmente del 0,75 al 8% en peso, cada uno en base al peso total de la laca base (b.2.1) pigmentada acuosa.

El producto de reacción de la presente invención es usualmente poco soluble en sistemas acuosos. Por lo tanto, se usa preferiblemente directamente en la preparación de la laca base (b.2.1) pigmentada acuosa y no recién después de la preparación en el agente de recubrimiento terminado.

- 25 La laca base (b.2.1) que se utilizará de acuerdo con la invención contiene preferiblemente al menos un pigmento. Por esto se entenderán los pigmentos colorantes y/o que dan un efecto óptico conocidos. En particular, contiene preferiblemente un pigmento que da un efecto óptico.

- 30 Tales pigmentos de color y pigmentos de efecto son conocidos por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 176 y 451. Los términos pigmento colorante y pigmento de color, así como los términos pigmento que da un efecto óptico y pigmento de efecto son intercambiables.

- 35 Pigmentos de efecto preferidos son, por ejemplo, pigmentos de efecto metálico en forma de plaqueta, tales como pigmentos de aluminio en forma de plaqueta, bronce dorados, bronce dorado al fuego y/o pigmentos de aluminio de óxido de hierro, pigmentos nacarados como pigmentos de plata, carbonato de plomo básico, oxiclورو de bismuto y/o pigmentos brillantes de óxido metálico y/u otros pigmentos de efecto como grafito en forma de plaquetas, óxido de hierro con forma de plaquetas, pigmentos de efecto multicapa de películas de PVD y/o pigmentos de polímeros de cristal líquido. Se prefieren especialmente los pigmentos de efecto metálico con forma de plaqueta, en particular los pigmentos de aluminio con forma de plaqueta.

- 40 Los pigmentos de color típicos incluyen, en particular, pigmentos de color inorgánicos, tales como pigmentos blancos, tales como dióxido de titanio, blanco de zinc, sulfuro de zinc o litozona; pigmentos negros tales como negro de carbón, negro de manganeso o negro de espinela; pigmentos de color tales como óxido de cromo, óxido de cromo hidratado verde, verde cobalto o verde ultramarino, azul cobalto, azul ultramarino o azul manganeso, violeta ultramarino o violeta cobalto y violeta manganeso, rojo óxido de hierro, sulfoseleniuro de cadmio, rojo molibdato o rojo ultramarino; óxido de hierro marrón, mezcla de marrón, fases de espinela y corindón o naranja cromo; u óxido de hierro amarillo, amarillo de níquel titanio, amarillo de cromo titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de zinc y cadmio, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

- 45 La proporción de los pigmentos está preferiblemente en el intervalo del 1,0 al 40,0% en peso, preferiblemente del 2,0 al 20,0% en peso, con preferencia particular, del 5,0 al 15,0% en peso, en cada caso en base al peso total de la laca base (b.2.1) pigmentada acuosa.

- 50 La laca base acuosa (b.2.1) también contiene preferiblemente al menos un polímero distinto de los copolímeros (MP) y del producto de reacción (R) como aglutinante, en particular al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos, poliésteres, poliácridatos y/o copolímeros de los polímeros mencionados, en particular poliuretato de poliuretano.

Las resinas de poliuretano preferidas se describen, por ejemplo, en

- 55 - solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 4, línea 19 a página 11 línea 29 (prepolímero de poliuretano B1)

- solicitud de patente europea EP 0 228 003 A1, página 3, línea 24 a página 5, línea 40,
- solicitud de patente europea EP 0 634 431 A1, página 3, línea 38 a página 8, línea 9, o
- solicitud de patente internacional WO 92/15405, página 2, línea 35 a página 10, línea 32.

5 Los poliésteres preferidos se describen, por ejemplo, en DE 4009858 A1 en la columna 6, línea 53 a columna 7, línea 61 y columna 10, línea 24 a columna 13, línea 3. Los copolímeros de poliuretano-poliacrilato preferidos y su preparación se describen, por ejemplo, en WO 91/15528 A1, página 3, línea 21 a página 20, línea 33 y en DE 4437535 A1, página 2, línea 27 a página 6, línea 22.

10 Los polímeros descritos como aglutinantes son preferiblemente hidroxifuncionales. Además de al menos un copolímero (MP) y al menos un producto de reacción (R), las lacas base acuosas (b.2.1) contienen preferiblemente al menos un copolímero de poliuretano-poliacrilato que es diferente de los copolímeros (MP).

La proporción de los polímeros adicionales como aglutinantes, preferiblemente al menos un copolímero mixto de poliuretano-poliacrilato, está preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 20,0% en peso, preferiblemente 1,5 a 15,0% en peso, particularmente preferiblemente 2,0 a 10,0% en peso, cada uno en base al peso total de la laca base (b.2.1) pigmentada acuosa.

15 Además, la laca base (b.2.1) contiene preferiblemente al menos un agente reticulante típico conocido per se. Preferiblemente contiene como agente reticulante al menos una resina aminoplástica y/o un poliisocianato bloqueado, preferiblemente una resina aminoplástica. Entre las resinas aminoplásticas, las resinas de melamina son particularmente preferidas.

20 La proporción de agentes reticulantes, en particular resinas aminoplásticas y/o poliisocianatos bloqueados, más preferiblemente resinas aminoplásticas, incluidas preferiblemente resinas de melamina, está preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 20,0% en peso, preferiblemente del 1,0 al 15,0% en peso, con preferencia particular, del 1,5 al 10,0% en peso, cada uno en base al peso total de la laca base (b.2.1) pigmentada acuosa.

25 Preferiblemente, también se incluye un espesante. Los espesantes adecuados son espesantes inorgánicos del grupo de silicatos en capas. Particularmente adecuados son los silicatos de litio-aluminio-magnesio. Además de los espesantes inorgánicos, sin embargo, también es posible usar uno o más espesantes orgánicos. Estos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en espesantes de copolímero (met)acrilato de ácido (met)acrílico, tales como el producto comercial Rheovis AS S130 (BASF) y espesantes de poliuretano, tales como el producto comercial Rheovis PU 1250 (BASF). Los espesantes utilizados son diferentes de los polímeros descritos anteriormente, por ejemplo, los aglutinantes preferidos. Se da preferencia a los espesantes inorgánicos del grupo de silicatos en capas.

30 La proporción de espesantes está preferiblemente en el intervalo del 0,01 al 5,0% en peso, preferiblemente del 0,02 al 4% en peso, con preferencia particular, del 0,05 al 3,0% en peso, cada uno en base al peso total de la laca base (b.2.1) pigmentada acuosa.

35 Además, la laca base acuosa (b.2.1) puede contener al menos un aditivo adicional. Ejemplos de dichos aditivos son las sales curables térmicamente libres de residuos, o substancialmente libres de residuos, de los polímeros antes mencionados como aglutinantes, diversas resinas que se endurecen en forma física, térmica y/o con radiación actínica como aglutinantes, otros agentes reticulantes, disolventes orgánicos, diluyentes reactivos, pigmentos transparentes, rellenos, dispersantes moleculares colorantes solubles, nanopartículas, agentes protectores de la luz, antioxidantes, agentes de aireación, emulsionantes, aditivos antideslizantes, inhibidores de la polimerización, iniciadores de la polimerización por radicales libres, imprimaciones, agentes desarrolladores, adyuvantes para la formación de capas, agentes contra el pandeo (SCA), agentes ignífugos, inhibidores de la corrosión, ceras, secantes, biocidas y agentes opacificantes.

Los aditivos adecuados del tipo mencionado anteriormente son conocidos, por ejemplo, de:

- solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 14, línea 4, a página 17, línea 5,
- 45 - patente alemana DE 100 43 405 C1, columna 5, párrafos [0031] a [0033].

Se utilizan en las cantidades habituales y conocidas. Por ejemplo, su participación puede encontrarse en el intervalo del 1,0 al 40,0% en peso, en base al peso total de la laca base (b.2.1) pigmentada acuosa.

50 El contenido de sólidos de los materiales de la laca base de acuerdo con la invención puede variar dependiendo de los requisitos del caso individual. En primer lugar, el contenido de sólidos depende de la viscosidad requerida para la aplicación, en particular la aplicación por rociado, de modo que el experto en la materia puede ajustarla sobre la base de su conocimiento general, si es apropiado, con la ayuda de ensayos de menor orientación.

El contenido de sólidos de las lacas base (b.2.1) es preferiblemente del 5 al 70% en peso, más preferiblemente del 8 al 60% en peso y más preferiblemente del 12 al 55% en peso.

Por contenido de sólidos (contenido no volátil) se entiende la proporción en peso que, en condiciones definidas, permanece como residuo en la evaporación. En la presente solicitud, los sólidos se determinan de acuerdo con DIN EN ISO 3251. Para este propósito, la laca base se evapora durante 60 minutos a 130°C.

5 A menos que se indique lo contrario, este método de prueba también se aplica para determinar, o predeterminar, por ejemplo, la proporción de varios componentes en el peso total de la laca base, por ejemplo, una resina de poliuretano, un copolímero de poliuretano-poliacrilato, un copolímero (MP), un producto de reacción (R) o un agente reticulante. Se determinan los sólidos de una dispersión de una resina de poliuretano, un copolímero de poliuretano-poliacrilato, un copolímero (MP), un producto de reacción (R) o un agente reticulante que se agregará a la laca base. Teniendo en cuenta los sólidos de la dispersión y la cantidad de dispersión utilizada en la laca base, se puede  
10 determinar o predeterminar la proporción del componente en la composición general.

La laca base de la invención es acuosa. El término "acuoso" es conocido por el experto en este contexto. En principio, esto se refiere a una laca base que no se basa exclusivamente en disolventes orgánicos, es decir, que no contiene exclusivamente disolventes en forma orgánica, sino que por el contrario contiene una cantidad significativa de agua como disolvente. En el contexto de la presente invención, debe entenderse que "acuoso" significa que la  
15 composición de revestimiento respectiva, en particular la laca base, tiene una proporción de al menos 40% en peso, preferiblemente al menos 45% en peso, con preferencia muy particular, al menos 50% en peso de agua, en cada caso en base a la cantidad total del disolvente contenido (es decir, agua y disolventes orgánicos) tiene. De estos, la proporción de agua es preferiblemente del 40 al 95% en peso, en particular del 45 al 90% en peso, con preferencia muy particular, del 50 al 85% en peso, en cada caso en base a la cantidad total de los disolventes presentes.

20 La misma definición de acuoso, por supuesto, se aplica a todos los otros sistemas descritos en el contexto de la presente invención, por ejemplo, para el carácter acuoso de las lacas de electrodeposición (e.1) o el carácter acuoso de las dispersiones acuosas de los copolímeros (MP).

La preparación de las lacas base (b.2.1) utilizadas de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo utilizando los métodos de mezcla y las unidades de mezcla que son habituales y conocidas para la producción de lacas base.

25 Para las lacas base (b.2.2.x) utilizadas en el proceso de la invención, vale que al menos una de estas lacas base tiene las características esenciales de la invención descritas para la laca base (b.2.1). Esto significa, en particular, que al menos una de las lacas base (b.2.2.x) contiene al menos una dispersión acuosa que contiene al menos un copolímero (MP). Todas las características y realizaciones preferidas descritas en el contexto de la descripción de la laca base (b.2.1) también se aplican preferiblemente a al menos una de las lacas base (b.2.2.x).

30 En la variante (a) preferida descrita anteriormente de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención, en la que las dos lacas base (b.2.2.x) utilizadas son idénticas, rige así a simple vista para ambas lacas base (b.2.2.x.) que presentan las características esenciales para la invención descritas para la laca base (b.2.1). En esta variante, las lacas base (b.2.2.x) contienen preferiblemente pigmentos de efecto como se describió con anterioridad, en particular pigmentos de aluminio en forma de escamas. Las proporciones preferidas son del 2 al 10% en peso, preferiblemente del 3 al 8% en peso, cada una en base al peso total de la laca base. Pero también puede contener  
35 otros pigmentos, es decir, en particular pigmentos coloreados.

En la variante (b) preferida descrita más arriba de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención, es preferible, en primer lugar, aplicar un primer material de laca base (b.2.2.a) que también se puede denominar material de laca base colorante. Por lo tanto, sirve como base para una posterior capa de laca base que luego puede  
40 cumplir de manera óptima su función de teñido y/o de efecto.

En una primera realización particular de la variante (b), tal laca base de preparación de color está sustancialmente libre de pigmentos coloreados y pigmentos de efecto. En particular, tal laca base (b.2.2.a) contiene menos del 2% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso de pigmentos coloreados y pigmentos de efecto, en cada caso en base al peso total de la laca base acuosa pigmentada. Preferiblemente está libre de tales pigmentos. La laca base de  
45 preparación del color contiene preferiblemente pigmentos negros y/o blancos en esta realización, con preferencia particular, ambos tipos de estos pigmentos. Contiene preferiblemente del 5 al 20% en peso, preferiblemente del 8 al 12% en peso de pigmentos blancos y del 0,05 al 1% en peso, preferiblemente del 0,1 al 0,5% en peso de pigmentos negros, cada uno en base al peso total de la laca base. El color gris resultante, que se puede ajustar por la proporción de pigmentos blancos y negros en diferentes niveles de brillo, es una base personalizable para la posterior acumulación de la laca base, de modo que el color y/o efecto de la siguiente acumulación de laca base puede ser más eficaz. Los pigmentos son conocidos por los expertos en la técnica y también se describieron con anterioridad. El dióxido de titanio se prefiere como pigmento blanco, prefiriéndose el negro de humo como pigmento negro.

55 Para la laca base para la segunda o la segunda y la tercera capas de laca base dentro de esta realización de la variante (b), lo que se ha dicho para la laca base (b.2.2.x) descrita en la variante (a) se aplica preferiblemente. En particular, contiene preferentemente pigmentos de efecto. En este caso, tanto para la laca base que prepara el color (b.2.2.x) como para la segunda laca base (b.2.2.x), que preferiblemente contiene pigmentos de efecto, puede ser cierto que necesitan cumplirse las características esenciales de la invención descritas para la laca base (b.2.1). Por

supuesto, ambas lacas base (b.2.2.x) pueden cumplir estas características.

5 Sin embargo, en una segunda realización particular de la presente invención, la laca base (b.2.2.a) de preparación del color también puede contener pigmentos coloreados. Esta variante es particularmente adecuada si el laqueado multicapa resultante debe tener un tono cromático alto, por ejemplo, un rojo o amarillo muy intenso. En este caso, la laca base (b.2.2.a) de preparación del color contiene, por ejemplo, una proporción del 2 al 6% en peso de pigmentos coloreados, en particular pigmentos rojos y/o pigmentos amarillos, preferiblemente en combinación con el 3 al 15% en peso, preferiblemente el 4 al 10% en peso de pigmentos blancos. Luego, la al menos una laca base adicional aplicada al menos sucesivamente a simple vista también contiene los pigmentos coloreados correspondientes, de modo que la primera laca base (b.2.2.a) sirve de nuevo para la preparación del color. También en esta realización, cada una, varias o todas las lacas base (b.2.2.x) pueden ser aquellas que satisfagan las características esenciales de la invención descritas para la laca base (b.2.1).

En la variante (c) preferida de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención descrita anteriormente, cada una, varias o todas las lacas base (b.2.2.x) también pueden ser aquellas que satisfagan las características esenciales de la invención descritas para la laca base (b.2.1)

15 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la producción de laqueados multicapa sin la necesidad de una etapa de curado por separado. Sin embargo, la aplicación del método de acuerdo con la invención da como resultado laqueados multicapa que tienen una excelente resistencia al impacto, en particular la resistencia al impacto de piedras.

20 La resistencia al impacto o la resistencia al impacto de piedras de los laqueados pueden llevarse a cabo por métodos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se brinda la prueba de impacto de piedra según la norma DIN 55966-1. De acuerdo con la norma DIN EN ISO 20567-1, se puede llevar a cabo una evaluación de las superficies laqueadas tratadas en forma correspondiente en relación con el grado de daño y, por lo tanto, con respecto a la calidad de la resistencia al impacto de piedras.

25 El procedimiento de la invención permite la producción de laqueados multicapa prescindiendo de una etapa de curado separada, sin embargo, por aplicación del procedimiento de la invención, resultan laqueados multicapa que presentan una excelente estabilidad a las picaduras, de modo que también se pueden construir espesores de capas superiores de las capas de laca base correspondientes sin perder la calidad estética.

30 La calidad de la estabilidad contra las picaduras se puede determinar básicamente por el límite de la picadura y el número de picaduras. El límite de la picadura y su determinación se pueden describir de la siguiente manera: En la construcción de laqueado multicapa, se varía el espesor de capa de una capa de laca base dispuesta debajo de la capa de laca transparente, que no se calcina por separado, sino que se calcina junto con la capa de laca transparente. Esta capa de recubrimiento puede ser, por ejemplo, una capa dispuesta directamente sobre la capa de laca de electrodeposición y/o una capa dispuesta directamente debajo de la capa de laca transparente. De la declaración introductoria se desprende que la tendencia a formar picaduras debe incrementarse con el aumento del espesor de capa de esta capa, ya que, por consiguiente, deben escapar de la capa mayores cantidades de aire, disolventes orgánicos y/o agua. El grosor de capa de esta capa, desde donde se pueden ver las picaduras, se conoce como un límite de picadura. Cuanto mayor sea la picadura, mejor será la calidad de la estabilidad de la picadura. El número de picaduras en un espesor de capa dado es, por supuesto, también una expresión de la calidad de la estabilidad contra picaduras.

40 De aquí en adelante, la presente invención se explicará por medio de ejemplos.

### Ejemplos

Especificación de ciertos componentes utilizados y métodos de medición.

Ácido graso dimérico:

45 El ácido graso dimérico utilizado contiene menos del 1,5% en peso de moléculas triméricas, el 98% en peso de moléculas diméricas y menos del 0,3% en peso de ácido graso (monómero). Se basa en ácido linolénico, linoleico y oleico (Pripol™ 1012-LQ (GD) (empresa Croda).

Poliéster (P1):

50 Preparado de acuerdo con el Ejemplo D, columna 16, líneas 37 a 59 del documento DE 4009858 A. La solución correspondiente del poliéster tiene un contenido de sólidos del 60% en peso, utilizando butilglicol en lugar de butanol como disolvente, es decir, como disolvente están incluidos principalmente butilglicol y agua.

Copolímero de injerto (PMP1):

Copolímero de injerto a base de poliuretano preparado de acuerdo con el documento DE 19948004 A1 (página 27 Ejemplo 2), contenido de sólidos ajustado al 32,5% en peso con agua.

Determinación del peso molecular medio en número:

5 El peso molecular medio en número se determinó mediante ósmosis de presión de vapor. Se midió por medio de un osmómetro de presión de vapor (modelo 10.00, empresa Knauer) en series de concentración del componente por probar en tolueno a 50°C con benzofenona como sustancia de calibración para determinar la constante de calibración experimental del instrumento de medición utilizado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", Akademie-Verlag, Berlín, páginas 47-54, 1982, en la que se usó bencilo como sustancia de calibración).

Preparación de un producto de reacción (R) para ser utilizado de acuerdo con la invención

10 En un reactor de acero inoxidable de 4 l equipado con agitador de anclaje, termómetro, condensador, termómetro de medición de la temperatura del cabezal y separador de agua, se calentaron 2000,0 g de PolyTHF1000 diólico lineal (2 mol), 579,3 g de ácido graso dimérico (1 mol) y 51 g de ciclohexano en presencia de 2,1 g de óxido de di-n-butilestaño (Axion® CS 2455, empresa Chemtura) hasta 100°C. Se siguió calentando lentamente hasta el inicio de la condensación. A una temperatura máxima del cabezal de 85°C, se siguió calentando luego gradualmente hasta 220°C. El progreso de la reacción se controló determinando el índice de acidez. Después de alcanzar un índice de  
15 acidez de  $\leq 3$  mg de KOH/g, el ciclohexano aún existente se eliminó por destilación al vacío. Se obtuvo una resina viscosa.

Cantidad de condensado (agua): 34,9 g

Índice de acidez: 2,7 mg de KOH/g

Contenido de sólidos (60 min a 130°C): 100,0%

20 Peso molecular (ósmosis de presión de vapor):

Mn: 2200 g/mol

Viscosidad: 5549 mPas,

(medida a 23°C con un viscosímetro rotatorio de Brookfield, tipo CAP 2000+, husillo 3, tasa de cizallamiento: 1333 s<sup>-1</sup>)

25 Preparación de un polímero mixto (MP) para ser utilizado de acuerdo con la invención

El copolímero (MP) o una dispersión acuosa que contiene este polímero se preparó de la siguiente manera.

30 a) Se preparó una dispersión de un poliuretano que contiene alfa-metilestirilo de acuerdo con la patente DE 19948004 B4, página 27, ejemplo 1, "Preparación de un poliuretano (B) según la invención", en donde se utilizó adicionalmente trimetilolpropano y el contenido de sólidos de la dispersión resultante era solo del 29 en lugar del 35,1% en peso. Sobre la base del aducto (B2), el Ejemplo de preparación 1 mencionado en la patente DE 19948004 B4, se preparó un aducto con monoetanolamina en lugar de dietanolamina:

35 Para ello, 200,0 partes en peso de metil etil cetona, 800,0 partes en peso de N-metilpirrolidona y 221,3 partes en peso de monoetanolamina (BASF SE) se cargaron inicialmente a 20°C en un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro interno, condensador de reflujo y calefacción eléctrica bajo nitrógeno. A esta mezcla, se añadieron gota a gota 778,7 partes en peso de 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)-benceno (TMI® (META) Isocianato alifático insaturado, empresa Cytec) con un contenido de isocianato del 20,4% en peso, de modo que la temperatura de reacción de 40°C no se excedió. La mezcla de reacción resultante se agitó hasta que no se pudieron detectar más grupos de isocianato libres. Posteriormente, la mezcla de reacción se estabilizó con 200 ppm de hidroquinona.

40 El contenido de sólidos teóricos de la solución así preparada del aducto descrito fue del 50% en peso.

Ahora, en otro recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro interno, condensador de reflujo y calentador eléctrico, se disolvieron bajo nitrógeno 431,7 partes en peso de un poliéster polioli lineal y 69,7 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (empresa GEO Specialty Chemicals) en 355,8 partes en peso de metil etil cetona y 61,6 partes en peso de N-metilpirrolidona. El poliéster polioli lineal se preparó previamente a partir de ácido graso dimerizado (Pripol® 1012, empresa Uniqema), ácido isoftálico (empresa BP Chemicals) y hexano-1,6-diol (empresa BASF SE) (relación en peso de los materiales de partida: ácido graso dimérico a ácido isoftálico para hexano-1,6-diol = 54,00:30,02:15,98) y tenía un índice de hidroxilo de 73 mg de KOH/g de proporción de sólidos y un peso molecular medio en número de 1379 g/mol. Se añadieron 288,6 partes en peso de diisocianato de isoforona (Basonat® I, empresa BASF SE) con un contenido de isocianato del 37,75% en peso a la solución resultante a 45 °C. Después de  
50 que la reacción exotérmica disminuyera, la mezcla de reacción se calentó lentamente a 80°C con agitación. Se continuó agitando a esta temperatura hasta que el contenido de isocianato de la solución fue del 3,2% en peso y fue constante. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a 65°C y se añadieron 85,2 partes en peso del aducto descrito anteriormente junto con 21,8 partes en peso de trimetilolpropano (empresa BASF SE). La mezcla de

reacción resultante se agitó a 65°C hasta que el contenido de isocianato de la solución cayó al 1,0% en peso. Luego se agregó el 22,2% en peso de dietanolamina (empresa BASF SE) y se siguió el contenido de grupos de isocianato hasta que ya no se pudieron detectar más grupos de isocianato libres. El poliuretano disuelto resultante se mezcló con 139,7 partes en peso de metoxipropanol y 43,3 partes en peso de trietilamina (BASF SE). Treinta minutos después de la adición de la amina, la temperatura de la solución se redujo a 60°C, seguido de la adición de 1981 partes en peso de agua desionizada mientras se agitaba durante 30 minutos. A partir de la dispersión resultante, la metil etil cetona se separó por destilación a 60°C al vacío. A partir de entonces, se compensaron las pérdidas de disolvente y agua.

La dispersión resultante de un poliuretano con alfa-metilestirilo tenía un contenido de sólidos del 29,0% en peso, el índice de acidez fue de 34,0 mg de KOH/g de contenido de sólidos y el pH fue de 7,0 (medido a 23°C). b) Para la preparación de la dispersión primaria acuosa del copolímero (MP) según la invención, 1961,2 partes en peso de la dispersión de poliuretano que contenía alfa-metilestirilo según a) estaban bajo una atmósfera de nitrógeno con 40,0 partes en peso de metoxipropanol (0,07% sobre poliuretano) y 686,5 partes en peso de agua desionizada y se calentó a 80°C. Una vez que los contenidos del reactor se calentaron a 80°C, se añadieron a presión normal en el reactor 0,6 partes en peso de peroxodisulfato de amonio, disuelto en 35,7 partes en peso de agua desionizada. Posteriormente, con agitación continua, se añadió una mezcla de 301,6 partes en peso de metacrilato de metilo, 261,6 partes en peso de acrilato de n-butilo, 5,6 partes en peso de metacrilato de alilo (0,87% en moles sobre la base del monómero de vinilo total) y 134,9 partes en peso de N-metilpirrolidona uniformemente por cinco horas. Cuando se agregó la mezcla de monómeros, también se agregó una solución de 1,1 partes en peso de peroxodisulfato de amonio en 71,3 partes en peso de agua desionizada durante cinco horas.

Durante la polimerización por radicales libres, el contenido de monómeros libres se determinó mediante cromatografía de gases (GC) cada 30 minutos (GC: una vez 50 m de columna capilar de sílice con fase de polietilenglicol y una vez con 50 m de columna capilar de sílice con fase de polidimetilsiloxano, gas portador de helio, inyector dividido 150°C, temperatura del horno 40-220°C, detector de ionización de llama, temperatura del detector 275°C, estándar interno de acrilato de isobutilo), después de 30 minutos, se determinó el contenido de monómero total más alto en base a la dispersión con el 0,5% en peso (3,1% en peso en base a la cantidad total de monómeros olefinicamente insaturados utilizados para la polimerización).

Después de la terminación simultánea de la alimentación de monómero e iniciador, la mezcla de reacción resultante se agitó a 80°C durante una hora más y luego se enfrió a temperatura ambiente.

La dispersión primaria resultante del copolímero mostró muy buena estabilidad de almacenamiento. Su contenido de sólidos era del 32,5% en peso, el índice de acidez era de 18,8 mg de KOH/g de contenido de sólidos y su pH de 7,0. El tamaño de partícula (promedio z) por medio de espectroscopia de correlación de fotones fue de 96 nm. Por cromatografía de gases (GC: una vez con 50 m de columna capilar de sílice con fase de polietilenglicol y una vez de 50 m de columna capilar de sílice con fase de polidimetilsiloxano, gas portador, inyector dividido 250°C, temperatura del horno 40-220°C, detector de ionización de llama, temperatura del detector 275°C, estándar interno de n-propilglicol), se determinó un contenido del 2,7% en peso de metoxipropanol y 5,7% en peso de N-metilpirrolidona.

El contenido de gel se determinó gravimétricamente después de la extracción del polímero liofilizado por medio de tetrahidrofurano al 80,3% en peso. Para este propósito, la dispersión se liofilizó, se determinó la masa del polímero liofilizado para extraer el polímero y luego 24 horas a 25°C en un exceso de tetrahidrofurano (proporción de tetrahidrofurano a copolímero liofilizado = 300:1). La fracción insoluble (fracción de gel) se aisló, se secó durante 4 horas a 50°C en un horno de convección y luego se pesó nuevamente.

Preparación de una laca base acuosa 1 no inventiva, que se puede aplicar directamente como una capa colorante en el electrodo catódico.

Los componentes enumerados en la Tabla A en "fase acuosa" se agitaron juntos en el orden dado para formar una mezcla acuosa. En la siguiente etapa, se preparó una mezcla orgánica a partir de los componentes enumerados en "fase orgánica". La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. Luego, la mezcla se agitó durante 10 minutos y con agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un pH de 8 y una viscosidad de inyección de 58 mPas a una tasa de cizallamiento de 1000 s<sup>-1</sup>, medida con un viscosímetro rotativo (dispositivo Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23°C.

Tabla A: laca base acuosa 1

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3%	27

Agua desionizada	15,9
Butilglicol	3,5
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado según la p. 7, línea 55 a p.8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	2,4
Solución al 50% en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente reológico	0,2
Poliéster 1 (P1)	2,5
TMDD (BASF)	1,2
Resina de melamina-formaldehído (Luwipal 052 de la empresa BASF SE)	4,7
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,5
Copolímero de injerto (MP)	19,6
Isopropanol	1,4
Byk-347® de la empresa Altana	0,5
Pluriol® P 900 de la empresa BASF SE	0,3
Tinuvin® 384-2 de la empresa BASF SE	0,6
Tinuvin 123 de la empresa BASF SE	0,3
Pasta de negro de humo	4,3
Pasta azul	11,4
Lodos de mica	2,8
Fase orgánica	
Pigmento de aluminio, asequible de la empresa Altana-Eckart	0,3
Butilglicol	0,3
Copolímero de injerto (MP)	0,3

#### Preparación de la pasta azul:

- 5 La pasta azul se preparó a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 Dispersión de aglutinante A, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blue L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (10% en agua desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéster disponible en comercios (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

#### Producción de la pasta de negro de carbón:

- 10 La pasta de negro de humo se preparó a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 Dispersión de aglutinante A, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 partes en peso de metil isobutil cetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (10% en agua desionizada), 2 partes en peso de un poliéster disponible en comercios (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

#### Preparación de lodos de mica:

- 15 La suspensión de mica se obtuvo mezclando por medio de un agitador de 1,5 partes en peso de copolímero de injerto (MP) y 1,3 partes en peso de Mica Mearlin Ext. Fine Violet 539V de la empresa Merck.

Preparación de una laca base 2 acuosa no de la invención, que se puede aplicar directamente al electrodo catódico como capa colorante.

La laca base 2 acuosa se preparó de manera análoga a la Tabla A, usándose el copolímero de injerto (PMP1) en lugar del copolímero de injerto (MP). El copolímero de injerto (PMP1) también se usó en lugar del copolímero de injerto (MP) en la preparación de la suspensión de mica utilizada.

5 Preparación de una laca base acuosa 3 no inventiva<sup>o</sup>, que se puede aplicar directamente al electrodo catódico como capa colorante.

La laca base acuosa 3 se preparó análogamente a la Tabla A, en donde en lugar del copolímero de injerto (MP), se usó el copolímero de injerto (PMP1) y en lugar del poliéster P1, se usó el producto de reacción (R). El copolímero de injerto (PMP1) también se usó en lugar del copolímero de injerto (MP) en la preparación de la suspensión de mica utilizada.

10 Producción de la laca base E1 acuosa según la invención, que se puede aplicar directamente al electrodo catódico como capa colorante.

La laca base E1 acuosa se preparó de manera análoga a la Tabla A, utilizando el producto de reacción (R) en lugar del poliéster P1.

Tabla B: Comparación de las lacas base 1-3 y E1 acuosas

15

	Aglutinante 1	Aglutinante 2
Laca base 1 acuosa	Copolímero de injerto (MP)	Poliéster (P1)
Laca base 2 acuosa	Copolímero de injerto (PMP1)	Poliéster (P1)
Laca base 3 acuosa	Copolímero de injerto (PMP1)	Producto de reacción (R)
Laca base E1 acuosa	Copolímero de injerto (MP)	Producto de reacción (R)

Comparación entre las lacas base 1-3 acuosas y la laca base E1 acuosa

Para determinar el límite de las picaduras y el número de picaduras, los laqueados multicapa se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento general:

20 Se proporcionó una lámina de acero recubierta con KTL de dimensiones 30x50 cm con cinta adhesiva en un borde longitudinal para poder determinar las diferencias de espesor de la capa después del recubrimiento. La laca base acuosa se aplicó electrostáticamente en forma de cuña. La capa de laca base acuosa resultante se ventiló a temperatura ambiente durante un minuto y luego se secó en un horno de convección a 70°C durante 10 minutos. Sobre la laca base acuosa seca se aplicó una laca transparente de dos componentes estándar. La capa de laca transparente resultante se ventiló a temperatura ambiente durante 20 minutos. Posteriormente, la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente se curaron en un horno de aire circulante a 140°C durante 20 minutos. Después de la evaluación visual de los orificios en el recubrimiento multicapa resultante en forma de cuña, se determinó el espesor de capa del límite de las picaduras. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30 Tabla 1: límite de las picaduras y cantidad de picaduras de las lacas base 1-3 acuosas y la laca base E1 acuosa

WBL	Límite de picaduras (micrómetros)	Cantidad de picaduras
1	23	14
2	15	84
3	25	9
E1	38	1

Los resultados muestran que el uso de la combinación de aglomerantes de acuerdo con la invención aumenta significativamente la picadura en comparación con la laca base 1-3 acuosa y al mismo tiempo reduce el número de picaduras.

## ES 2 728 057 T3

Preparación de una laca base 4 acuosa no conforme a la invención, que se puede aplicar directamente a la KTL como una capa no colorante.

- 5 Los componentes enumerados en la Tabla B bajo “fase acuosa” se agitaron juntos en el orden dado a una mezcla acuosa. En la siguiente etapa, se preparó una mezcla orgánica a partir de los componentes enumerados en “fase orgánica”. La mezcla orgánica se añadió a la mezcla acuosa. Luego, la mezcla se agitó durante 10 minutos y con agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó a un pH de 8 y una viscosidad de inyección de 58 mPas a una tasa de cizallamiento de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , medida con un viscosímetro rotativo (dispositivo Rheomat RM 180 de Mettler-Toledo) a  $23^{\circ}\text{C}$ .

Tabla C: Laca base 4 acuosa

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3%	18,5
Agua desionizada	5,6
Butilglicol	4,48
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado según la p. 7, línea 55 a p. 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	
Solución al 50% en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente reológico	
Poliéster (P1)	1,68
TMDD (BASF)	1,12
Resina de melamina-formaldehído (Cymel 203 de la empresa Cytec)	5,6
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,56
Copolímero de injerto (MP)	28,16
Triisobutilfosfato	1,7
2-Etilhexanol	0,9
1 -Propoxi-2-propanol	1,5
Isopar L de la empresa Exxon Mobile	0,9
Solventnaphtha 160/180 de la empresa Shell	0,6
Pluriol® P 900 de la empresa BASF SE	0,6
Pasta blanca	26,5
Pasta de negro de humo	1,6

Preparación de pasta blanca:

5 La pasta blanca se preparó a partir de 43 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 Dispersión aglutinante A, 50 partes en peso de titanio rutilo, 2310,3 partes en peso de 1-propoxi-2-propanol, una y 4 partes en peso de agua desionizada.

Producción de la pasta de negro de humo:

10 La pasta de negro de humo se preparó a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 Dispersión de aglutinante A, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 partes en peso de metil isobutil cetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (10% en agua desm.), 2 partes en peso de un poliéter disponible en comercios (Pluriol® P900 de BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de una laca base acuosa 5 no inventiva, que se puede aplicar directamente como capa colorante en el electrodo catódico.

15 La laca base 5 acuosa se preparó de manera análoga a la Tabla C, usándose el copolímero de injerto (PMP1) en lugar del copolímero de injerto (MP).

Preparación de una laca base 6 acuosa no conforme a la invención, que se puede aplicar directamente como capa colorante en el electrodo catódico.

El material de la laca base 6 acuosa se preparó de manera análoga a la Tabla C, usándose el copolímero de injerto (PMP1) en lugar del copolímero de injerto (MP) y el producto de reacción (R) en lugar del poliéster P1.

20 Preparación de la laca base E2 acuosa según la invención, que se puede aplicar directamente al electrodo catódico como capa colorante.

La laca base E2 acuosa se preparó análogamente a la Tabla C, utilizando el producto de reacción (R) en lugar del poliéster (P1).

Tabla D: composición de aglutinantes de lacas base 4-6 y E2 acuosas

25

	Aglutinante 1	Aglutinante 2
Laca base 4 acuosa	Copolímero de injerto (MP)	Poliéster (P1)
Laca base 5 acuosa	Copolímero de injerto (PMP1)	Poliéster (P1)
Laca base 6 acuosa	Copolímero de injerto (PMP1)	Producto de reacción (R)
Laca base E2 acuosa	Copolímero de injerto (MP)	Producto de reacción (R)

Preparación de una laca a base 7 acuosa, que se puede aplicar como una capa colorante directamente a las lacas de base 4-6 y E2 acuosa.

Tabla E: Laca base 7 acuosa

30

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3%	20,35
Agua desionizada	17,27
Butilglicol	2,439
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado según la p. 7, línea 55 a p. 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	2,829

## ES 2 728 057 T3

Solución al 50% en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente reológico	0,234
Solución acuosa al 3% en peso Rheovis® AS S130; agente reológico, asequible de BASF, en agua	4,976
TMDD (BASF)	1,317

(continuación)

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Resina de melamina-formaldehído (Cymel® 1133 von der Cytec)	3,512
Dimetiletanolamina al 10% en agua	1,356
Dispersión de poliuretano preparada según el documento WO 92/15405 (página 14, línea 13 a página 15, línea 28)	24,976
Isopropanol	1,659
Byk-347® de la empresa Altana	0,537
Pluriol® P 900 de la empresa BASF SE	0,39
2-Etilhexanol	1,854
Triisobutilfosfato	1,151
Nacure® 2500 de la empresa King Industries	0,39
Tinuvin® 384-2 de la empresa BASF SE	0,605
Tinuvin 123 de la empresa BASF SE	0,39
Pasta azul	0,605
Fase orgánica	
Pigmento de aluminio 1 asequible de la empresa Altana-Eckart	4,585
Pigmento de aluminio 2, asequible de la empresa Altana-Eckart	0,907
Butilglicol	3,834
Polyester; preparado según el Ejemplo D, columna 16, línea 37-59 del documento DE-A-4009858	3,834

Preparación de la pasta azul:

- 5 La pasta azul se preparó a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 Dispersión de aglutinante A, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blue L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (10% en agua desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéter disponible comercialmente (Pluriol® P900 BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

Comparación entre las lacas base 4-6 acuosas y la laca base E2 acuosa

- 10 Para determinar el límite de picaduras y el número de picaduras, los laqueados multicapa se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento general:

Se proporcionó una lámina de acero de 30 x 50 cm recubierta con una capa electrolítica catódica con una tira adhesiva en un borde longitudinal para poder determinar las diferencias de espesor de la capa después del recubrimiento. Las lacas base 4-6 y E2 acuosas se aplicaron electrostáticamente en forma de cuña. Posteriormente, esta estructura se evaporó durante 4 minutos a temperatura ambiente.

- 15 Después de este tiempo, la laca base acuosa 7 se aplicó en un espesor de capa de 12-14 µm, se ventiló durante 4 minutos a temperatura ambiente y luego se secó durante 10 minutos en un horno de convección a 70°C. Sobre la

- 5 laca base acuosa seca se aplicó una laca transparente de dos componentes estándar. La capa de laca transparente resultante se ventiló a temperatura ambiente durante 20 minutos. Posteriormente, la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente se curaron en un horno de convección a 140°C durante 20 minutos. Después de la evaluación visual de las picaduras en el recubrimiento multicapa resultante en forma de cuña, se determinó el espesor de la capa del límite del orificio. Los resultados, dados son solo los espesores de capa de las lacas base 4-6 y E2 acuosas, a partir de las cuales se detectarán las picaduras, se pueden encontrar en la Tabla 2.

Tabla 2: límite de picaduras y cantidad de picaduras de las lacas base 4-6 acuosas y la laca base E2 WBL acuosa

WBL	Límite de picaduras (micrómetros)	Cantidad de picaduras
4	22	31
5	17	165
6	23	9
E2	a 35	ninguna

- 10 Los resultados muestran que el uso de la combinación de aglutinantes de acuerdo con la invención aumenta significativamente la picadura en comparación con las lacas base 4-6 acuosas y al mismo tiempo reduce el número de picaduras o evita la aparición de picaduras hasta el espesor máximo de la capa de la cuña obtenida.

Preparación de una laca base 8 acuosa, que se puede aplicar como una capa sin colorante directamente debajo de las lacas base 9-11 y E3 acuosas.

- 15 Tabla F: Laca base 8 acuosa

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3%	14
Agua desionizada	16
Butilglicol	1,4
Poliéster (P1)	2,3
Solución acuosa al 3% en peso de Rheovis® AS S130; agente reológico, asequible de BASF, en agua	6
TMDD (BASF)	1,6
Resina de melamina-formaldehído (Cymel® 1133 de la empresa Cytec)	5,9
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,4
Dispersión de poliuretano preparada de acuerdo con la norma WO 92/15405 (página 14, línea 13 a página 15, línea 28)	20
2-Etilhexanol	3,5
Triisobutilfosfato	2,5
Nacure® 2500 de la empresa King Industries	0,6
Pasta blanca	24
Pasta de negro de humo	1,8

Producción de la pasta de negro de humo:

5 La pasta de negro de humo se preparó a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 Dispersión de aglutinante A, 10 partes en peso de negro de humo, 0,1 partes en peso de metil isobutil cetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (10% en agua desm.), 2 partes en peso de un poliéster disponible en comercios (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Producción de pasta blanca:

10 La pasta blanca se preparó a partir de 43 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 Dispersión de aglutinante A, 50 partes en peso de titanio rutilo 2310,3 partes en peso de 1-propoxi-2-propanol y 4 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de una laca base 9 acuosa que no es conforme a la invención y que se puede aplicar como una capa colorante directamente sobre la laca base 8 acuosa.

Tabla G: Laca base 9 acuosa

Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3%	24,4
Agua desionizada	15
Butilglicol	1,7
Poliacrilato modificado con poliuretano; preparado según la p. 7, línea 55 a p. 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	3,7
Poliéster (P1)	5
Solución al 50% en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF) agente reológico	0,2
Solución acuosa al 3% en peso de Rheovis® AS S130; agente reológico, asequible de BASF, en agua	3,6
TMDD (BASF)	2
Resina de melamina-formaldehído (Luwipal 052® de la empresa BASF SE)	6,9
Dimetiletanolamina al 10% en agua	0,4
Copolímero de injerto (MP)	13,4
Tinuvin® 384-2 de la empresa BASF SE	1
Tinuvin 123 de la empresa BASF SE	0,5
Pasta azul	0,7
Fase orgánica	
Pigmento de aluminio, asequible de la empresa Altana-Eckart	5,6
Pigmento de aluminio 2, asequible de la empresa Altana-Eckart	1,2
Butilglicol	8
Copolímero de injerto (MP)	6,7

Preparación de pasta azul:

5 La pasta azul se preparó a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilado preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 Dispersión de aglutinante A, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blue L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (10% en agua desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéster disponible en comercios (Pluriol® P900 BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de una laca base 10 acuosa que no está de acuerdo con la invención y que se puede aplicar directamente a la laca base 8 acuosa como una capa colorante.

10 La laca base 10 acuosa se preparó análogamente a la Tabla G, usándose el copolímero de injerto (PMP1) en lugar del copolímero de injerto (MP).

Preparación de una laca base 11 acuosa no conforme a la invención que se puede aplicar directamente a la laca base 8 acuosa como una capa colorante.

La laca base 11 acuosa se preparó análogamente a la Tabla G, en donde en lugar del copolímero de injerto (MP), se usó el copolímero de injerto (PMP1) y en lugar del poliéster P1, se usó el producto de reacción (R).

15 Preparación de la laca base E3 acuosa según la invención, que se puede aplicar directamente a la laca base 8 acuosa como una capa colorante.

La laca base E3 acuosa se preparó de manera análoga a la Tabla G, utilizando el producto de reacción (R) en lugar del poliéster P1.

Tabla H: Composición de aglutinante de las lacas base 9-11 y E3 acuosas

	Aglutinante 1	Aglutinante 2
Laca base 9 acuosa	Copolímero de injerto (MP)	Poliéster (P1)
Laca base 10 acuosa	Copolímero de injerto (PMP1)	Poliéster (P1)
Laca base 11 acuosa	Copolímero de injerto (PMP1)	Producto de reacción (R)
Laca base E3 acuosa	Copolímero de injerto (MP)	Producto de reacción (R)

20

Comparación entre las lacas base 9-11 y acuosas la laca base E3 acuosa

Para determinar el límite de picaduras y el número de picaduras, los laqueados multicapa se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento general:

25 Se proporcionó una lámina de acero de 30 x 50 cm recubierta con una capa electrolítica catódica con una tira adhesiva en un borde longitudinal para poder determinar las diferencias de espesor de la capa después del recubrimiento. La laca base 8 acuosa se aplicó en un espesor de capa de 16-18 µm. Posteriormente, esta estructura se ventiló durante 4 minutos a temperatura ambiente.

30 Las lacas base 9-11 y E3 acuosas se aplicaron electrostáticamente en forma de cuña, se ventilaron durante 4 minutos a temperatura ambiente y luego se secaron durante 10 minutos en un horno de convección a 70°C. Se aplicó una laca transparente estándar de dos componentes a la laca base acuosa seca. La capa de laca transparente resultante se ventiló a temperatura ambiente durante 20 minutos. Posteriormente, la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente se curaron en un horno de convección a 140°C durante 20 minutos. Después de la evaluación visual de las picaduras en el recubrimiento multicapa resultante en forma de cuña, se determinó el espesor de la capa del límite de la picadura. Los resultados, dados son solo los espesores de capa de las lacas base 35 9-11 y E3 acuosas, a partir de las cuales se deben detectar las picaduras, se pueden encontrar en la Tabla 3.

Tabla 3: Límite de la picadura y número de picaduras de las lacas base 9-11 acuosas y la laca base E3 acuosa

WBL	Límite de la picadura (micrómetro)	Número de picaduras
9	16	5
10	11	41
11	19	9

---

Los resultados muestran que el uso de la combinación de aglomerantes de acuerdo con la invención aumenta significativamente la picadura en comparación con las lacas base 9-11 acuosas y al mismo tiempo reduce el número de picaduras o evita la aparición de picaduras hasta el espesor máximo de la capa de la cuña obtenida.

5 Breve descripción de los dibujos

Figura 1:

La estructura esquemática de un laqueado multicapa (M) de acuerdo con la invención dispuesto en un sustrato metálico (S) que comprende una capa de laca de electrodeposición (E.1) curada y también una capa de laca base (B.2.1) y una capa de laca transparente (K) que se han curado juntas.

10 Figura 2:

Estructura esquemática de un laqueado multicapa (M) según la invención dispuesto en un sustrato metálico (S) que comprende una capa de laca de electrodeposición (E.1) curada, dos capas de laca base (B.2.2.X), a saber, una primera capa de laca base (B.2.2.a) y una capa de laca base superior (B.2.2.Z), dispuesta sobre ella, así como una capa de laca transparente (K), que se curaron juntas.

15 Figura 3:

Estructura esquemática de un laqueado multicapa (M) según la invención dispuesto en un sustrato metálico (S) que comprende una capa de laca de electrodeposición (E.1) curada, tres capas de laca base (B.2.2.X), a saber, una primera capa de laca base (B.2.2.a), una capa de laca base (B.2.2.b) dispuesta sobre ella y una capa de laca base superior (B.2.2.Z), así como una capa de laca transparente (K), que se curaron juntas.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de un laqueado multicapa (M) sobre un sustrato metálico (S) que comprende
- (1) preparación de una capa de laca de electrodeposición curada (E.1) sobre el sustrato metálico (S) por aplicación electroforética de una laca de electrodeposición (e.1) sobre el sustrato (S) y posterior curado de la laca de electrodeposición (e.1),
- (2) preparación (2.1) de una capa de laca base (B.2.1) o (2.2) varias capas de laca base directamente sucesivas (B.2.2.x) directamente sobre la capa de laca de electrodeposición (E.1) curada por (2.1) aplicación de una laca base acuosa (b.2.1) directamente sobre la capa de laca de electrodeposición (E.1) o (2.2) directamente aplicación sucesiva de varias lacas base (b.2.2.x) sobre la capa de laca de electrodeposición (E.1),
- (3) preparación de una capa de laca transparente (K) directamente sobre (3.1) la capa de laca base (B.2.1) o (3.2) una capa de laca base superior (B.2.2.X) por aplicación de una laca transparente (k) directamente sobre (3.1) la capa de laca base (B.2.1) o (3.2) la capa de laca base superior (B.2.2.x),
- (4) curado conjunto de (4.1) la capa de laca base (B.2.1) y la capa de laca transparente (K) o (4.2) las capas de laca base (B.2.2.x) y la capa de laca transparente (K),
- caracterizado porque
- la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x) comprenden al menos una dispersión acuosa que contiene al menos un copolimerizado (MP), en donde el copolimerizado (MP) se puede preparar por
- (i) carga inicial de una dispersión acuosa de al menos un poliuretano, y luego
- (ii) polimerización de una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados en presencia del poliuretano de (i), en donde
- (a) se usa un iniciador soluble en agua,
- (b) la adición de los monómeros olefínicamente insaturados se produce de manera tal que en la solución de reacción no se supera una concentración del 6,0% en peso, referida a la cantidad total de los monómeros olefínicamente insaturados usados para la polimerización, durante toda la reacción,
- y
- (c) la mezcla de los monómeros olefínicamente insaturados contiene al menos un monómero poliolefínicamente insaturado,
- y
- al menos comprende un producto de reacción (R) hidroxifuncional lineal que tiene un índice de acidez inferior a 20 mg de KOH/g, en cuya preparación se usa al menos un compuesto (v) que contiene dos grupos funcionales (v.1) así como un radical hidrocarbonado alifático o aralifático (v.2) dispuesto entre los grupos funcionales, con 12 a 70 átomos de carbono,
- en donde la proporción del al menos un copolímero (MP) está en el intervalo del 2,0 al 30,0% en peso y la proporción de al menos un producto de reacción (R) está en el intervalo del 0,1 al 15% en peso, en cada caso referido al peso total de la laca base (b.2.1) o de la al menos una laca base (b.2.2.x).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla usada en la etapa (ii) de los monómeros olefínicamente insaturados contiene del 0,1 al 6,0% en moles de monómeros poliolefínicamente insaturados.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados usada en la etapa (ii) contiene metacrilato de alilo y no contiene ningún otro monómero poliolefínicamente insaturado adicional.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la adición de los monómeros olefínicamente insaturados en la etapa (ii) (b) se produce de modo tal que en la solución de reacción no se supera una concentración del 4,0% en peso, referida a la cantidad total de los monómeros olefínicamente

insaturados usados para la polimerización, durante toda la reacción.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los grupos funcionales (v.1) de al menos un compuesto (v) se seleccionan del grupo compuesto por grupos hidroxilo y grupos carboxilo.

5 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la preparación del producto de reacción (R) se usan ácidos grasos diméricos y/o dioles diméricos como compuesto (v).

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el producto de reacción (R) se puede producir por reacción de ácidos grasos diméricos con compuestos dihidroxifuncionales alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos con un peso molecular medio en número de 120 a 6000 g/mol.

10 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque como compuestos dihidroxifuncionales alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos se usan polieterdioles, poliesterdioles y/o dioles diméricos.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el al menos un producto de reacción (R) se selecciona del grupo compuesto por

- productos de reacción que se pueden producir por reacción con ácidos grasos diméricos con al menos un compuesto dihidroxifuncional alifático de la fórmula estructural general (I):

15 en donde en el caso de R se trata de un radical alquileo C3 a C6 y n se selecciona de manera correspondiente de modo tal que el compuesto de la fórmula (I) posea un peso molecular medio en número de 120 a 6000 g/mol, se usen los ácidos grasos diméricos y los compuestos de la fórmula (I) en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7, en donde el producto de reacción resultante posea un peso molecular medio en número de 600 a 40000 g/mol y un índice de acidez de menos de 10 mg de KOH/g,

20 - productos de reacción que se pueden producir por reacción de ácidos grasos diméricos con al menos un compuesto dihidroxifuncional de la fórmula estructural general (II):

en donde

R representa un radical orgánico divalente que comprende 2 a 10 átomos de carbono,

25 R1 y R2 representan, de modo independiente entre sí, radicales alquileo de cadena lineal o ramificados con 2 a 10 átomos de carbono,

X e Y representan, de modo independiente entre sí, O, S o NR<sub>3</sub>, en donde R<sub>3</sub> representa hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y

m y n se seleccionan correspondientemente de modo tal que el compuesto de la fórmula (II) posea un peso molecular medio en número de 450 a 2200 g/mol,

30 en donde los componentes (a) y (b) se usan en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante presenta un peso molecular medio en número de 1200 a 5000 g/mol y un índice de acidez de menos de 10 mg de KOH/g,

35 - productos de reacción que se pueden preparar por reacción de ácidos grasos diméricos con dioles diméricos, en donde en donde los ácidos grasos diméricos y los dioles diméricos se usan en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y el producto de reacción resultante presenta un peso molecular medio en número de 1200 a 5000 g/mol y un índice de acidez de menos de 10 mg de KOH/g.

40 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x), preferiblemente todas las lacas base (b.2.2.x) contienen además al menos un polímero hidroxifuncional distinto de (MP) y (R) como aglutinante seleccionado del grupo compuesto por poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y copolímeros de estos polímeros, así como una resina de melamina como agente reticulante.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x), con preferencia, todas las lacas base (b.2.2.x) contienen al menos un pigmento colorante y/o de efecto.

45 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la laca base (b.2.1) o al

menos una de las lacas base (b.2.2.x) contiene un pigmento de efecto metálico, preferiblemente un pigmento de aluminio en forma de escamas.

5 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x), preferiblemente todas las lacas base (b.2.2.x) son agentes de recubrimiento de un solo componente.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el curado común (4) se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 250°C durante 5 a 60 min.

10 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque (2.2) se preparan dos capas de laca base (B.2.2.a) y (B.2.2.Z), en donde las lacas base (b.2.2.a) y (b.2.2.z) acuosas utilizadas para ello son idénticas y contienen pigmentos de efecto.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque la laca base (b.2.2.a) se aplica por aplicación de pulverización electrostática y la laca base (b.2.2.z) se aplica por aplicación neumática.

15 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque (2.2) se preparan al menos dos capas de laca base, en donde la primera capa de laca base (B.2.2.a) contiene directamente sobre la capa de laca de electrodeposición (E.1) pigmentos blancos y pigmentos negros y las demás capas de laca base (B.2.2.x) contienen pigmentos de efecto.

18. Laqueado multicapa (M), que se preparó según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17.

Figura 1

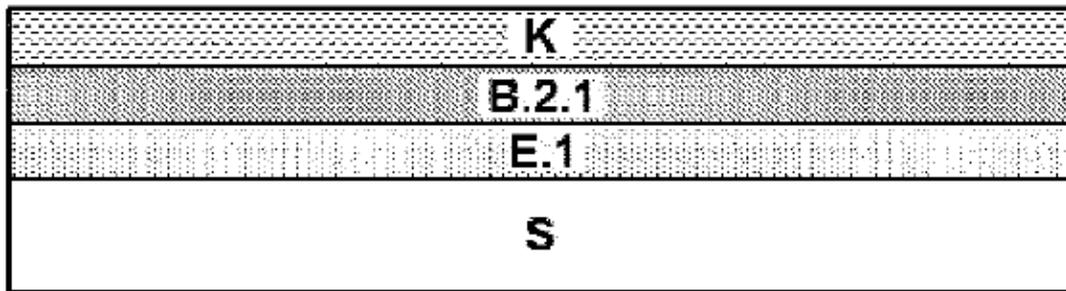


Figura 2

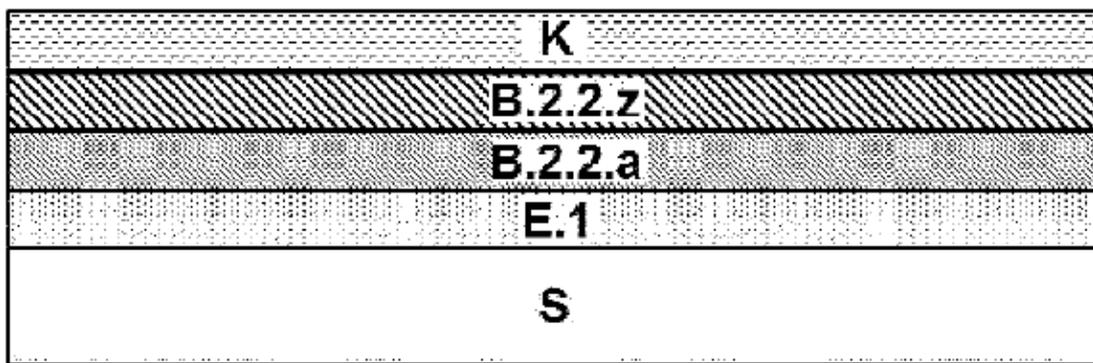


Figura 3

