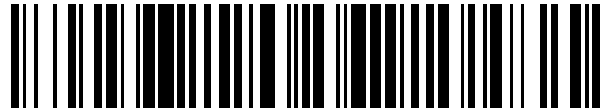


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 528**

51 Int. Cl.:

**B05D 7/00** (2006.01)

**B05D 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2014 PCT/EP2014/074898**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15090799**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2014 E 14799773 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3083077**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un lacado de múltiples capas**

30 Prioridad:

**18.12.2013 EP 13198118**

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

**25.05.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 762 528 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 la preparación de un lacado de múltiples capas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un lacado de múltiples capas en el que una capa de laca base o varias capas de laca base directamente sucesivas se preparan directamente sobre un sustrato metálico revestido con un lacado por electroinmersión curado, se prepara directamente sobre la una capa de laca base o la superior de las varias capas de laca base una capa de laca transparente y a continuación la una capa de laca base o las varias capas de laca base y la capa de laca transparente se curan conjuntamente. Además, la presente invención se refiere a un lacado de múltiples capas, que se preparó según el procedimiento de acuerdo con la invención.

Se conocen lacados de múltiples capas sobre sustratos metálicos, por ejemplo lacados de múltiples capas en el sector de la industria automovilística. Por regla general comprenden tales lacados de múltiples capas, observado desde el sustrato metálico, una capa de laca por electroinmersión, una capa aplicada directamente sobre la capa de laca por electroinmersión, designada en la mayoría de los casos como capa de relleno, al menos una capa que contiene pigmentos de color y/o de efecto y designada por regla general como capa de laca base así como una capa de laca transparente.

Se conocen las composiciones y funciones básicas de las capas mencionadas y de los agentes de revestimiento necesarios para la construcción de estas capas, es decir lacas por electroinmersión, los denominados rellenos, agentes de revestimiento conocidos como lacas base que contienen pigmentos de color y/o de efecto y lacas transparentes. Así sirve, por ejemplo, la capa de laca por electroinmersión aplicada de manera electroforética básicamente para la protección frente a la corrosión del sustrato. La denominada capa de relleno sirve principalmente para la protección frente a sollicitación mecánica, tal como por ejemplo caída de piedras, y además para el relleno de irregularidades del sustrato. La siguiente capa designada como capa de laca base es principalmente responsable de la generación de propiedades estéticas tal como del color y/o efectos como el efecto "flop", mientras que la capa de laca transparente que sigue entonces sirve en particular para la resistencia al rayado así como para el brillo del lacado de múltiples capas.

La preparación de estos lacados de múltiples capas se realiza por regla general de modo que en primer lugar se aplica o bien se deposita una laca por electroinmersión, en particular una laca por electroinmersión catódica, de manera electroforética sobre el sustrato metálico, por ejemplo una carrocería de automóvil. El sustrato metálico puede tratarse previamente de manera distinta antes de la deposición de la laca por electroinmersión, por ejemplo pueden aplicarse revestimientos de conversión conocidos tal como capas de fosfato, en particular capas de fosfato de cinc. El proceso de deposición de la laca por electroinmersión tiene lugar por regla general en correspondientes pilas de laca por electroinmersión. Tras la aplicación se retira el sustrato revestido de la pila, eventualmente se lava y se seca y/o se seca de manera intermedia, y finalmente se cura la laca por electroinmersión aplicada. A este respecto se tienen como objetivo espesores de capa de aproximadamente 15 a 25 micrómetros. A continuación se aplica el denominado relleno directamente sobre la capa de laca por electroinmersión curada, eventualmente se seca y/o se seca de manera intermedia y a continuación se cura. Para que la capa de relleno curada pueda cumplir los objetivos mencionados anteriormente, se tienen como objetivo espesores de capa de por ejemplo 25 a 45 micrómetros. Directamente sobre la capa de relleno curada se aplica a continuación una denominada laca base que contiene pigmentos de color y/o de efecto, eventualmente ésta se seca y/o se seca de manera intermedia y sobre la capa de laca base así preparada se aplica sin curado separado directamente una laca transparente. A continuación se curan conjuntamente la capa de laca base y la capa de laca transparente que eventualmente de manera previa igualmente se ha secado y/o se ha secado de manera intermedia (procedimiento húmedo en húmedo). Mientras que la capa de laca base curada presenta básicamente espesores de capa comparativamente bajos de por ejemplo 10 a 30 micrómetros, se tienen como objetivo para la capa de laca transparente curada espesores de capa de por ejemplo 30 a 60 micrómetros, para conseguir las propiedades de aplicación tecnológica descritas. La aplicación del relleno, la laca base y la laca transparente puede realizarse, por ejemplo, a través de los procedimientos de aplicación conocidos por el experto de la aplicación por pulverización neumática y/o electrostática. El relleno y la laca base se usan actualmente ya por motivos ecológicos cada vez más como sustancias de revestimiento acuosas.

Tales lacados de múltiples capas así como 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 unión con columna 6, párrafo [0039] a columna 8, párrafo [0050].

Aunque los lacados de múltiples capas así preparados pueden cumplir por regla general los requerimientos exigidos por la industria automovilística de propiedades de aplicación tecnológica y perfil estético, se convierte en el foco de los fabricantes de automóviles por motivos ecológicos y económicos actualmente cada vez más la simplificación del proceso de preparación descrito y comparativamente complejo.

Así existen planteamientos en los que se intenta prescindir de la etapa de curado separada del agente de

5 revestimiento (del agente de revestimiento designado como relleno en el contexto del procedimiento convencional descrito anteriormente) aplicado directamente sobre la capa de laca por electroinmersión curada, eventualmente a este respecto también reducir el espesor de capa de la capa de revestimiento preparada a partir de este agente de revestimiento. En el mundo científico se designa esta capa de revestimiento curada por tanto de manera no  
 10 separada entonces con frecuencia como capa de laca base (y ya no como capa de relleno) o bien en disociación con una segunda capa de laca base aplicada sobre ésta se designa como primera capa de laca base. Parcialmente se intenta incluso prescindir completamente de esta capa de revestimiento (preparándose entonces por tanto únicamente una denominada capa de laca base directamente sobre la capa de laca por electroinmersión, que se reviste sin etapa de curado separada con una laca transparente, prescindiéndose finalmente por tanto igualmente de una etapa de curado separada). En lugar de la etapa de curado separada y de una etapa de curado final adicional debe realizarse por tanto únicamente una etapa de curado final tras la aplicación de todas las capas de revestimiento aplicadas sobre la capa de laca por electroinmersión.

15 Precisamente es muy ventajoso prescindir de una etapa de curado separada del agente de revestimiento aplicado directamente sobre la capa de laca por electroinmersión bajo los puntos de vista ecológicos y económicos, ya que esto conduce a un ahorro de energía y todo el proceso de preparación puede desarrollarse lógicamente de manera esencialmente más estricta y más rápida.

20 En lugar de la etapa de curado separada es por tanto ventajoso que la capa de revestimiento preparada directamente sobre la capa de laca por electroinmersión únicamente se seque a temperatura ambiente y/o se seque de manera intermedia a temperaturas elevadas, sin realizar a este respecto un curado que requiere temperaturas de curado regularmente elevadas como es sabido y/o largos tiempos de curado.

Sin embargo es problemático que en esta forma de preparación actualmente con frecuencia no puedan conseguirse las propiedades de aplicación tecnológica y estéticas requeridas.

25 Un problema que se produce siempre de nuevo de lacados de múltiples capas en la industria automovilística se encuentra en que no se consigue en parte la resistencia al impacto muy importante precisamente en el lacado de automóviles.

Como resistencia al impacto se designa la resistencia mecánica de revestimientos frente a la deformación rápida. Es de alta relevancia a este respecto en particular la resistencia a la caída de piedras, es decir, la estabilidad de un lacado frente a piedras que caen con alta velocidad sobre la superficie de lacado, ya que en el uso están expuestos los lacados de automóvil precisamente a esta caída de piedras de manera muy intensa.

30 Está especialmente marcado este problema en el caso de lacados de múltiples capas que prescinden completamente de una capa de relleno o bien presentan una capa de relleno sólo muy delgada.

A esto hay que añadir que actualmente se vuelve cada vez más importante la sustitución de agentes de revestimiento a base de disolventes orgánicos por agentes de revestimiento acuosos para considerar los requerimientos crecientes de la compatibilidad con el medio ambiente.

35 Sería ventajoso según esto un procedimiento para la preparación de lacados de múltiples capas, en el que pueda prescindirse de una etapa de curado separada tal como se ha descrito anteriormente del agente de revestimiento aplicado directamente sobre la capa de laca por electroinmersión y presente el lacado de múltiples capas preparado a pesar de ello una resistencia al impacto excelente.

40 Como consecuencia de esto, el objetivo de la presente invención era encontrar un procedimiento para la preparación de un lacado de múltiples capas sobre sustratos metálicos, en el que no se curara por separado el agente de revestimiento aplicado directamente sobre el lacado por electroinmersión, sino que en el que se cure este agente de revestimiento en lugar de esto en una etapa de curado conjunta con otras capas de revestimiento aplicadas tras esto. A pesar de esta simplificación del procedimiento debían presentar los lacados de múltiples capas resultantes una resistencia al impacto excelente, de modo que los lacados de múltiples capas cumplan en particular los altos  
 45 requerimientos de los fabricantes de automóvil y sus clientes en las propiedades de aplicación tecnológica del lacado de múltiples capas. Al mismo tiempo debían ser acuosos los agentes de revestimiento aplicados sobre el lacado por electroinmersión curado, sin embargo antes de una laca transparente, para cumplir los requerimientos creciente en el perfil ecológico de lacados.

50 Se encontró que los objetivos mencionados pudieron solucionarse mediante un nuevo procedimiento para la preparación de un lacado de múltiples capas (M) sobre un sustrato metálico (S) que comprende

- (1) preparar una capa de laca por electroinmersión curada (E.1) sobre el sustrato metálico (S) mediante aplicación electroforética de una laca por electroinmersión (e.1) sobre el sustrato (S) y posterior curado de la laca por electroinmersión (e.1),

(2) preparar (2.1) 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 por electroinmersión curada (E.1) mediante (2.1) aplicación de una laca base acuosa (b.2.1) directamente sobre la capa de laca por electroinmersión (E.1) o (2.2) aplicación directamente sucesiva de varias lacas base (b.2.2.x) sobre la capa de laca por electroinmersión (E.1),

5 (3) preparar 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.x) mediante 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) curar de manera conjunta la (4.1) 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),

10 caracterizado por que la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x) comprende al menos un producto de reacción con funcionalidad hidroxil lineal (R) con 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 resto hidrocarburo alifático o aralifático (v.2) con 12 a 70 átomos de carbono dispuesto entre los grupos funcionales.

15 El procedimiento mencionado anteriormente se designa en consecuencia también como procedimiento de acuerdo con la invención y es de manera correspondiente a esto objeto de la presente invención. Las formas de realización preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención pueden deducirse de la siguiente descripción a continuación así como de las reivindicaciones dependientes.

20 Además es objeto de la presente invención un lacado de múltiples capas, que se preparó por medio del procedimiento de acuerdo con la invención.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de lacados de múltiples capas prescindiendo de una etapa de curado separada de la capa de revestimiento preparada directamente sobre la capa de laca por electroinmersión. Por motivos de mejor claridad se designa esta capa de revestimiento en el contexto de la presente invención como capa de laca base. En lugar del curado separado se cura de manera conjunta esta capa de laca base junto con eventualmente otras capas de laca base por debajo de la capa de laca transparente y la capa de laca transparente. A pesar de esto resultan, mediante el uso del procedimiento de acuerdo con la invención, lacados de múltiples capas que presentan adherencia excelente en caso de carga mediante caídas de piedras. Además es posible construir las correspondientes capas de laca base con agentes de revestimiento acuosos para considerar debido a ello también los requerimientos ecológicos.

30 En primer lugar se explican algunos términos usados en el contexto de la presente invención.

Siempre que en el contexto de esta solicitud se citen normas, por ejemplo normas DIN o ISO, se entiende por la citada norma, siempre que no se indique aparte, la versión de la respectiva norma válida en el día de la presentación.

35 La aplicación de un agente de revestimiento sobre un sustrato o bien la preparación de una capa de revestimiento sobre un sustrato se entiende tal como sigue. El respectivo agente de revestimiento se aplica de modo que la capa de revestimiento preparada a partir de éste esté dispuesta sobre el sustrato, sin embargo no debe estar forzosamente en contacto directo con el sustrato. Entre la capa de revestimiento y el sustrato pueden estar dispuestas, por ejemplo, aún otras capas. Por ejemplo se prepara en la etapa (1) la capa de laca por electroinmersión curada (E.1) sobre el sustrato metálico (S), sin embargo puede estar dispuesta entre el sustrato y la  
40 capa de laca por electroinmersión aún un revestimiento de conversión tal como se describe a continuación, tal como una fosfatación de cinc.

45 El mismo principio es válido para la aplicación de un agente de revestimiento (b) sobre una capa de revestimiento (A) preparada por medio de otro agente de revestimiento (a) o bien la preparación de una capa de revestimiento (B) sobre otra capa de revestimiento (A), que está dispuesta por ejemplo sobre el sustrato metálico (S). La capa de revestimiento (B) no debe entrar en contacto forzosamente con la capa de revestimiento (A), ésta debe estar únicamente por encima de la misma, es decir sobre el lado de la capa de revestimiento (A) alejado del sustrato metálico.

50 A diferencia de esto se entiende la aplicación de un agente de revestimiento directamente sobre un sustrato o bien la preparación de una capa de revestimiento directamente sobre un sustrato tal como sigue. El respectivo agente de revestimiento se aplica de modo que la capa de revestimiento preparada a partir de éste esté dispuesta sobre el sustrato y se encuentre en contacto directo con el sustrato. Entre la capa de revestimiento y el sustrato no está dispuesta por tanto en particular ninguna otra capa. Lo mismo es válido lógicamente para la aplicación de un agente de revestimiento (b) directamente sobre una capa de revestimiento (A) preparada por medio de otro agente de

revestimiento (a) o bien la preparación de una capa de revestimiento (B) directamente sobre otra capa de revestimiento (A), que está dispuesta por ejemplo sobre el sustrato metálico (S). En este caso se encuentran las dos capas de revestimiento en contacto directo, por tanto está dispuestas directamente una sobre otra. En particular no se encuentra ninguna otra capa entre las capas de revestimiento (A) y (B).

- 5 El mismo principio se aplica lógicamente para una aplicación directamente sucesiva de agentes de revestimiento o bien la preparación de capas de revestimiento directamente sucesivas.

Por secar, secar de manera intermedia y curar se entienden en el contexto de la presente invención los significados habituales para el experto en relación con procedimientos para la preparación de lacados de múltiples capas.

10 Por consiguiente se entiende el término secar básicamente como denominación para la evaporación de o bien dejar evaporar disolventes orgánicos y/o agua de un agente de revestimiento aplicado en el contexto de la preparación de un lacado en la mayoría de los casos a temperatura del entorno (es decir temperatura ambiente), por ejemplo de 15 a 35 °C durante un periodo de por ejemplo 0,5 a 30 min. Durante el secado se evapora por tanto el disolvente orgánico y/o el agua que están contenidos en el agente de revestimiento aplicado. Dado que el agente de revestimiento en cualquier caso directamente tras la aplicación y al inicio del secado es aún fluido, puede discurrir  
15 éste durante el secado, ya que al menos un agente de revestimiento aplicado mediante aplicación por inyección se aplica por regla general en forma de gotas y no en espesor homogéneo. Éste es sin embargo líquido mediante los disolventes orgánicos contenidos y/o agua y por consiguiente al discurrir puede formar una película de revestimiento lisa, homogénea. Al mismo tiempo evaporan los disolventes orgánicos y/o el agua sucesivamente, de modo que tras la fase de secado se haya producido una capa de revestimiento comparativamente lisa, que en comparación con el agente de revestimiento aplicado contenga menos agua y/o disolvente. Sin embargo, la capa de revestimiento no se encuentra tras el secado aún en el estado listo para su uso. Ésta si bien, por ejemplo, ya no es líquida, sin embargo es aún blanda o bien pegajosa, dado el caso únicamente se ha secado de manera incipiente. En particular, la capa de revestimiento no se ha curado aún tal como se describe a continuación.

25 Por secado intermedio se entiende por consiguiente igualmente la evaporación de o bien dejar evaporar disolventes orgánicos y/o agua de un agente de revestimiento aplicado en el contexto de la preparación de un lacado, en la mayoría de los casos a temperatura elevada en comparación con la temperatura ambiente de por ejemplo 40 a 90 °C, durante un periodo de por ejemplo 1 a 60 min. También en el secado intermedio perderá con ello el agente de revestimiento aplicado una proporción de disolventes orgánicos y/o agua. Con respecto a un agente de revestimiento determinado se aplica por regla general que el secado intermedio tiene lugar en comparación con el secado a por ejemplo temperaturas más altas y/o durante un espacio de tiempo más largo, de modo que en comparación con el secado también se escapa una proporción más alta de disolventes orgánicos y/o agua de la capa de revestimiento aplicada. Sin embargo tampoco mediante el secado intermedio se obtiene ninguna capa de revestimiento en el estado listo para su uso, es decir ninguna capa de revestimiento curada tal como se describe a continuación. Una sucesión típica de secado y secado intermedio sería, por ejemplo, secar una capa de revestimiento aplicada durante 5 min a temperatura ambiente y entonces secar de manera intermedia a 80 °C durante 10 min. Una delimitación final de los dos términos uno de otro no es sin embargo ni necesaria ni pretendida. Por puros motivos de claridad se usan estos términos para hacer evidente que puede tener lugar un acondicionamiento previo al curado descrito a continuación, variable y secuencial de una capa de revestimiento, en la que – dependiendo del agente de revestimiento, de la temperatura de evaporación y tiempo de evaporación –  
40 puede evaporarse una proporción más o menos alta de los disolventes orgánicos y/o agua contenidos en el agente de revestimiento. Eventualmente puede reticularse o enlazarse entre sí a este respecto incluso ya una proporción de los polímeros contenidos en el agente de revestimiento como aglutinante tal como se describe a continuación. Tanto durante el secado como también el secado intermedio no se obtiene sin embargo ninguna capa de revestimiento lista para su uso, tal como es esto el caso con el curado descrito a continuación. Como consecuencia de esto se ha separado el curado de manera unívoca del secado y secado intermedio.

Según esto se entiende por curado de una capa de revestimiento la transformación de una capa de este tipo en el estado listo para su uso, es decir por tanto en un estado en el que el sustrato dotado de la respectiva capa de revestimiento puede transportarse, almacenarse y usarse de acuerdo con la determinación. Una capa de revestimiento curada y no es por tanto en particular blanda o pegajosa, sino que está acondicionada como película de revestimiento sólida, que ya no se modifica esencialmente tampoco durante la exposición posterior con condiciones de curado descritas a continuación en cuanto a sus propiedades como la dureza o adherencia sobre el sustrato.

55 Como es sabido pueden curarse agentes de revestimiento básicamente de manera física y/o química, según los componentes contenidos tal como aglutinantes y agentes de reticulación. En el curado químico se tienen en consideración el curado térmico-químico y el curado actínico-químico. Un agente de revestimiento puede ser, por ejemplo siempre que pueda curarse de manera térmico-química, auto-reticulante y/o reticulante de manera foránea. Por la indicación de que un agente de revestimiento es auto-reticulante y/o reticulante de manera foránea, ha de entenderse en el contexto de la presente invención que este agente de revestimiento contiene polímeros como aglutinante y eventualmente agente de reticulación que pueden reticular correspondientemente entre sí. Los

mecanismos subyacentes así como los aglutinantes y agentes de reticulación que pueden usarse se describen a continuación.

5 En el contexto de la presente invención significa “que puede curarse físicamente” o bien el término “curado físico” la formación de una capa de revestimiento curada mediante emisión del disolvente de las soluciones de polímero o dispersiones del polímero, consiguiéndose el curado mediante un enlazado de las cadenas de polímero.

10 En el contexto de la presente invención, “que puede curarse de manera térmico-química” o bien el término “curado térmico-químico” significa la reticulación iniciada por reacción química de grupos funcionales reactivos de una capa e laca (formación de una capa de revestimiento curada), siendo posible la activación energética de esta reacción química mediante energía térmica. A este respecto pueden reaccionar entre sí distintos grupos funcionales que son complementarios uno con respecto a otro (grupos funcionales complementarios) y/o la formación de la capa curada se basa en la reacción de grupos auto-reactivos, es decir por tanto grupos funcionales que reaccionan entre sí con grupos de su tipo. Ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados y grupos funcionales auto-reactivos se conoce, por ejemplo, de la solicitud de patente alemana DE 199 30 665 A1, página 7, línea 28, a página 9, línea 24.

15 En el caso de esta reticulación puede tratarse de una auto-reticulación y/o una reticulación de manera foránea. Si están presentes, por ejemplo, los grupos funcionales reactivos complementarios ya en un polímero orgánico usado como aglutinante, por ejemplo un poliéster, un poliuretano o un poli(met)acrilato, existe una auto-reticulación. Una reticulación foránea se encuentra por ejemplo, cuando un (primer) polímero orgánico que contiene determinados grupos funcionales, por ejemplo grupos hidroxilo, reacciona con un agente de reticulación en sí conocido, por ejemplo un poliisocianato y/o una resina de melamina. El agente de reticulación contiene por tanto grupos funcionales reactivos que son complementarios a los grupos funcionales reactivos presentes en el (primer) polímero orgánico usado como aglutinante.

En particular en el caso de la reticulación foránea se tienen en consideración los sistemas de un solo componente y de múltiples componentes en sí conocidos, en particular sistemas de dos componentes.

25 En sistemas de un solo componente se encuentran los componentes que van a reticularse, por ejemplo polímeros orgánicos como aglutinante y agente de reticulación, uno junto a otro, es decir en un componente. Para ello es condición previa que los componentes que van a reticularse reaccionen entre sí sólo a temperaturas más elevadas de por ejemplo más de 100 °C, es decir contraigan reacciones de curado en caliente. Por otro lado, debían almacenarse los componentes que van a reticularse de manera separada uno de otro y sólo poco antes de la aplicación sobre un sustrato debían mezclarse entre sí para evitar un curado térmico-químico al menos proporcional antes de tiempo (véase sistemas de dos componentes). Como combinación a modo de ejemplo se mencionan poliésteres con funcionalidad hidroxilo y/o poliuretanos con resinas de melamina y/o poliisocianatos bloqueados como agente de reticulación.

35 En sistemas de dos componentes se encuentran los componentes que van a reticularse, por ejemplo los polímeros orgánicos como aglutinante y los agentes de reticulación, separados uno de otro en al menos dos componentes, que se unen sólo poco antes de la aplicación. Esta forma se selecciona cuando los componentes que van a reticularse reaccionan entre sí ya a temperaturas ambiente o temperaturas ligeramente elevadas de por ejemplo 40 a 90 °C. Como combinación a modo de ejemplo se mencionan poliésteres con funcionalidad hidroxilo y/o poliuretanos y/o poli(met)acrilatos con poliisocianatos libres como agente de reticulación.

40 Es también posible que un polímero orgánico como aglutinante presente tanto grupos funcionales de auto-reticulación como también de reticulación foránea y se combine entonces con agentes de reticulación.

45 En el contexto de la presente invención ha de entenderse por “que puede curarse de manera actínico-química” o bien el término “curado actínico-químico” el hecho de que el curado sea posible con aplicación de radiación actínica, concretamente radiación electromagnética tal como infrarrojo cercano (NIR) y radiación UV, en particular radiación UV, así como radiación corpuscular tal como radiación de electrones para el curado. El curado mediante radiación UV se inicia habitualmente mediante fotoiniciadores radicalarios o catiónicos. Los grupos funcionales que pueden curarse de manera actínica típicos son dobles enlaces carbono-carbono, usándose en este caso por regla general fotoiniciadores radicalarios. El curado actínico se basa por tanto igualmente en una reticulación química.

50 Lógicamente, durante el curado de un agente de revestimiento caracterizado como que puede curarse de manera química se produce siempre también un curado físico, es decir un enlazado de las cadenas poliméricas. A pesar de ello se designa un agente de revestimiento de este tipo entonces como que puede curarse de manera química.

De lo anterior se deduce que dependiendo del tipo del agente de revestimiento y de los componentes contenidos en éste se produce un curado mediante distintos mecanismos, que lógicamente harán necesarias distintas condiciones durante el curado, en particular distintas temperaturas curado y distintos tiempos de curado.

En el caso de un agente de revestimiento de curado puramente físico se realiza un curado preferentemente entre 15 y 90 °C durante un espacio de tiempo de 2 a 48 horas. En este caso se diferencia el curado del secado y/o del secado intermedio por tanto dado el caso únicamente por la duración del acondicionamiento de la capa de revestimiento. Una diferenciación entre el secado y el secado intermedio no es además significativa. Sería posible, por ejemplo, secar o bien secar de manera intermedia una capa de revestimiento preparada mediante aplicación de un agente de revestimiento que puede curarse físicamente en primer lugar a de 15 a 35 °C durante un tiempo de por ejemplo 0,5 a 30 min y a continuación curar a 50 °C durante un tiempo de 5 horas.

Preferentemente, los agentes de revestimiento que van a usarse en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir lacas por electroinmersión, lacas base acuosas y lacas transparentes pueden curarse sin embargo en cualquier caso de manera térmico-química, en particular preferentemente pueden curarse de manera térmico-química y están reticulados de manera foránea.

Básicamente y en el contexto de la presente invención se aplica a este respecto que el curado de sistemas de un solo componente se realice preferentemente a temperaturas de 100 a 250 °C, preferentemente de 100 a 180 °C durante un tiempo de 5 a 60 min, preferentemente de 10 a 45 min, dado que estas condiciones son necesarias por regla general para transformar la capa de revestimiento mediante reacciones de reticulación química en una capa de revestimiento curada. De manera correspondiente a esto se aplica que una fase de secado y/o de secado intermedio que tiene lugar antes del curado se realice a temperaturas más bajas y/o durante tiempos más cortos. Por ejemplo puede secarse en un caso de este tipo a de 15 a 35 °C durante un tiempo de por ejemplo 0,5 a 30 min y/o puede secarse de manera intermedia a una temperatura de por ejemplo 40 a 90 °C durante un tiempo de por ejemplo 1 a 60 min.

Básicamente y en el contexto de la presente invención se aplica a este respecto que el curado de sistemas de dos componentes se realice a temperaturas de por ejemplo 15 a 90 °C, preferentemente de 40 a 90 °C durante un tiempo de 5 a 80 min, preferentemente 10 a 50 min. De manera correspondiente a esto se aplica que una fase de secado y/o de secado intermedio que tiene lugar antes del curado se realice a temperaturas más bajas y/o durante tiempos más cortos. Por ejemplo, en un caso de este tipo ya no es significativo diferenciar entre los términos evaporación y secado intermedio. Una fase de secado o bien de secado intermedio que precede al curado puede discurrir por ejemplo a de 15 a 35 °C durante un tiempo de por ejemplo 0,5 a 30 min, sin embargo en cualquier caso a temperaturas más bajas y/o durante tiempos más bajos que el curado que sigue a esto.

Esto no excluye naturalmente que se cure un sistema de dos componentes a temperaturas más altas. Por ejemplo, en la etapa (4) del procedimiento de acuerdo con la invención, descrita de manera más exacta a continuación se curan una capa de laca base o varias capas de laca base junto con una capa de laca transparente. Si dentro de las capas están presentes tanto sistemas de un solo componente como también sistemas de dos componentes, por ejemplo una laca base de un solo componente y una laca transparente de dos componentes, entonces depende el curado conjunto lógicamente de las condiciones de curado necesarias para el sistema de un solo componente.

Todas las temperaturas explicadas en el contexto de la presente invención se entienden como temperatura del espacio, en el que se encuentra el sustrato revestido. Por tanto no significa que el propio sustrato deba presentar la correspondiente temperatura.

#### El procedimiento de acuerdo con la invención

En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención se dispone un lacado de múltiples capas sobre un sustrato metálico (S).

Como sustratos metálicos (S) se tienen en consideración básicamente sustratos que contienen o que están constituidos por, por ejemplo, hierro, aluminio, cobre, cinc, magnesio y sus aleaciones así como acero en distintas formas y composiciones. Se prefieren sustratos de hierro y acero, por ejemplo sustratos de hierro y acero típicos tal como se usan en el sector de la industria automóvil. Los sustratos pueden estar moldeados en sí de manera discrecional, es decir puede tratarse por ejemplo de chapas sencillas o también de piezas de construcción complejas tal como en particular carrocerías de automóviles y piezas de las mismas.

Los sustratos metálicos (S) pueden tratarse previamente antes de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención de manera en sí conocida, es decir, por ejemplo, pueden limpiarse y/o dotarse de revestimientos de conversión conocidos. Una limpieza puede realizarse mecánicamente, por ejemplo, por medio de fregado, lijado y/o pulido y/o químicamente por medio de procedimientos de decapado mediante corrosión inicial en baños de ácidos o de bases, por ejemplo por medio de ácido clorhídrico o sulfúrico. Naturalmente es posible también la limpieza con disolventes orgánicos o agentes limpiadores acuosos. Igualmente puede tener lugar un tratamiento previo mediante aplicación de revestimientos de conversión, en particular por medio de fosfatación y/o cromatación, preferentemente fosfatación. Preferentemente en cualquier caso se revisten por conversión los sustratos metálicos, en particular se fosfatan, preferentemente se dotan de una fosfatación de cinc.

En la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención, mediante aplicación electroforética de una laca por electroinmersión (e.1) sobre el sustrato (S) y posterior curado de la laca por electroinmersión (e.1) se prepara una capa de laca por electroinmersión curada (E.1) sobre el sustrato metálico (S).

5 La laca por electroinmersión (e.1) usada en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser una laca por electroinmersión catódica o anódica. Preferentemente se trata de una laca por electroinmersión catódica. Las lacas por electroinmersión se conocen desde hace tiempo por el experto. Se trata de sustancias de revestimiento acuosas, que contienen polímeros aniónicos o catiónicos como aglutinante. Estos polímeros contienen grupos funcionales que son potencialmente aniónicos, es decir pueden transformarse en grupos aniónicos, por ejemplo grupos ácido carboxílico, o grupos funcionales que son potencialmente catiónicos, es decir pueden transformarse en grupos catiónicos, por ejemplo grupos amino. La transformación en grupos cargados se consigue por regla general mediante el uso de correspondientes agentes de neutralización (aminas orgánicas (aniónica), ácidos carboxílicos orgánicos tal como ácido fórmico (catiónica)), de manera que se producen entonces los polímeros aniónicos o catiónicos. Las lacas por electroinmersión contienen por regla general y con ello preferentemente de manera adicional pigmentos de protección frente a la corrosión típicos. Las lacas por electroinmersión catódicas preferentes en el contexto de la invención contienen preferentemente resinas epoxídicas catódicas, en particular en combinación con poliisocianatos bloqueados en sí conocidos. A modo de ejemplo se remite a las lacas por electroinmersión descritas en los documentos WO 9833835 A1, WO 9316139 A1, WO 0102498 A1 y WO 2004018580 A1.

20 La laca por electroinmersión (e.1) es por tanto preferentemente un agente de revestimiento que puede curarse en cualquier caso de manera químico-térmica, siendo éste en particular de reticulación foránea. Preferentemente es la laca por electroinmersión (e.1) un agente de revestimiento de un solo componente. Preferentemente contiene la laca por electroinmersión (e.1) una resina epoxídica con funcionalidad hidroxí como aglutinante y un poliisocianato completamente bloqueado como agente de reticulación. La resina epoxídica es preferentemente catódica, conteniendo ésta en particular grupos amino.

25 Se conoce también la aplicación electroforética de una laca por electroinmersión (e.1) de este tipo que tiene lugar en el contexto de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención. La aplicación discurre de manera electroforética. Es decir, que la pieza metálica que va a revestirse se sumerge en primer lugar en un baño de inmersión que contiene la laca y se aplica un campo eléctrico de tensión continua entre la pieza metálica y un contraelectrodo. La pieza actúa por tanto como electrodo, las partes constituyentes no volátiles de la laca por electroinmersión migran de manera condicionada por la carga descrita de los polímeros usados como aglutinante mediante el campo eléctrico hacia el sustrato y se depositan sobre el sustrato, de manera que se produce una capa de laca por electroinmersión.

30 Por ejemplo, en el caso de una laca por electroinmersión catódica se conecta el sustrato por tanto como cátodo, los iones hidróxido producidos allí mediante la electrolisis del agua neutralizan el aglutinante catiónico, de modo que se deposita sobre el sustrato y se forma una capa de laca por electroinmersión. Entonces se trata por tanto de una aplicación mediante el procedimiento de inmersión electroforética.

Tras la aplicación electrolítica de la laca por electroinmersión (e.1) se retira el sustrato revestido (S) de la pila, eventualmente se lava con, por ejemplo, soluciones de lavado a base de agua, entonces eventualmente se seca y/o se seca de manera intermedia y finalmente se cura la laca por electroinmersión aplicada.

40 La laca por electroinmersión (e.1) aplicada (o bien la capa de laca por electroinmersión aplicada, aún no curada) se seca por ejemplo a de 15 a 35 °C durante un tiempo de por ejemplo 0,5 a 30 min y/o se seca de manera intermedia a una temperatura de preferentemente 40 a 90 °C durante un tiempo de por ejemplo 1 a 60 min.

45 La laca por electroinmersión (e.1) aplicada sobre el sustrato (o bien la capa de laca por electroinmersión aplicada, aún no curada) se cura preferentemente a temperaturas de 100 a 250 °C, preferentemente de 140 a 220 °C durante un tiempo de 5 a 60 min, preferentemente de 10 a 45 min, de manera que se prepara la capa de laca por electroinmersión curada (E.1).

50 Las condiciones de secado, secado intermedio y de curado indicadas se aplican en particular para el caso preferente de que en el caso de la laca por electroinmersión (e.1) se trate de un agente de revestimiento de un solo componente que puede curarse de manera químico-térmica, tal como se ha descrito anteriormente. Esto no excluye sin embargo que la laca por electroinmersión sea un agente de revestimiento que puede curarse de otra manera y/o se usen otras condiciones de secado, secado de manera intermedia y de curado.

55 El espesor de capa de la capa de laca por electroinmersión curada asciende por ejemplo a de 10 a 40 micrómetros, preferentemente a de 15 a 25 micrómetros. Todos los espesores de capa indicados en el contexto de la presente invención se entienden como espesores de capa seca. Se trata, por tanto, del espesor de capa de la capa curada en cada caso. Por tanto si se indica que una laca se aplica en un determinado espesor de capa, entonces ha de



entenderse por esto que la laca se aplica de modo que resulte el espesor de capa mencionado tras el curado.

5 En la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención se prepara (2.1) una capa de laca base (B.2.1) o (2.2) se preparan varias capas de laca base directamente sucesivas (B.2.2.x). La preparación de las capas se realiza mediante aplicación (2.1) de una laca base acuosa (b.2.1) directamente sobre la capa de laca por electroinmersión curada (E.1) o (2.2) aplicación directamente sucesiva de varias lacas base (b.2.2.x) sobre la capa de laca por electroinmersión curada (E.1).

10 La aplicación directamente sucesiva de varias lacas base (b.2.2.x) sobre la capa de laca por electroinmersión curada (E.1) se entiende por tanto de modo que en primer lugar se aplica una primera laca base directamente sobre la capa de laca por electroinmersión y después se aplica una segunda laca base directamente sobre la capa de la primera laca base. Una eventualmente tercera laca base se aplica entonces directamente sobre la capa de la segunda laca base. Este proceso se puede repetir entonces de manera análoga para otras lacas base (es decir una cuarta, quinta etc., laca base).

La capa de laca base (B.2.1) o la primera capa de laca base (B.2.2.x) está dispuesta tras la preparación por tanto directamente sobre la capa de laca por electroinmersión curada (E.1).

15 Los términos laca base y capa de laca base en relación a los agentes de revestimiento aplicados en la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención y las capas de revestimiento preparadas se usan por motivos de mejor claridad. Las capas de laca base (B.2.1) y (B.2.2.x) no se curan por separado, sino que se curan conjuntamente con la laca transparente. El curado se realiza por tanto de manera análoga al curado de las denominadas lacas base usadas en el procedimiento convencional descrito anteriormente. En particular, los agentes de revestimiento usados  
20 en la etapa (2) del procedimiento de acuerdo con la invención no se curan por separado como los agentes de revestimiento caracterizados como relleno en el contexto del procedimiento convencional.

25 La laca base (b.2.1) acuosa usada en la etapa (2.1) se describe a continuación en detalle. Sin embargo, preferentemente ésta puede curarse en cualquier caso de manera químico-térmica, siendo ésta a este respecto en particular de reticulación foránea. Preferentemente, la laca base (b.2.1) es un agente de revestimiento de un solo componente. Preferentemente, la laca base (b.2.1) contiene una combinación de al menos un polímero con funcionalidad hidroxilo como aglutinante seleccionado del grupo que está constituido por poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y polímeros mixtos de los polímeros mencionados, por ejemplo poliuretano-poliacrilatos, así como al menos una resina de melamina como agente de reticulación.

30 La laca base (b.2.1) puede aplicarse mediante los procedimientos conocidos por el experto para la aplicación de agentes de revestimiento líquidos, por ejemplo mediante inmersión, aplicación por rasqueta, pulverización, aplicación por rodillos o similares. Preferentemente se aplican procedimientos de aplicación por pulverización, tal como por ejemplo pulverización por aire comprimido (aplicación neumática), pulverización *airless*, alta rotación, aplicación por pulverización electrostática (ESTA), eventualmente unida con aplicación por pulverización en caliente tal como por ejemplo *hot-air* (pulverización en caliente). De manera muy especialmente preferente se aplica la laca base (b.2.1) por medio de la aplicación por pulverización neumática o la aplicación por pulverización electrostática.  
35 Mediante la aplicación de la laca base (b.2.1) se prepara por consiguiente una capa de laca base (B.2.1), es decir una capa de la laca base (b.2.1) aplicada directamente sobre la capa de laca por electroinmersión (E.1).

40 La laca base (b.2.1) aplicada o bien la correspondiente capa de laca base (B.2.1) se seca tras la aplicación por ejemplo a de 15 a 35 °C durante un tiempo de por ejemplo 0,5 a 30 min y/o se seca de manera intermedia a una temperatura de preferentemente 40 a 90 °C durante un tiempo de por ejemplo 1 a 60 min. Preferentemente se seca en primer lugar a de 15 a 35 °C durante un tiempo de 0,5 a 30 min y a continuación a de 40 a 90 °C durante un tiempo de por ejemplo 1 a 60 min. Las condiciones de secado y de secado intermedio descritas se aplican en particular para el caso preferente de que en el caso de la laca base (b.2.1) se trate de un agente de revestimiento de un solo componente que puede curarse de manera químico-térmica. Esto no excluye que la laca base (b.2.1) sea un agente de revestimiento que puede curarse de otra manera y/o se usen otras condiciones de secado y/o secado intermedio.  
45

50 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 preferentemente no se expone a temperaturas de más de 100 °C durante un tiempo de más de 1 min, en particular preferentemente no se expone en absoluto a temperaturas de más de 100 °C. Esto se obtiene de manera unívoca y directamente de la etapa (4) del procedimiento de acuerdo con la invención, descrita a continuación. Dado que la capa de laca base se cura sólo en la etapa (4), ésta no puede curarse ya en la etapa (2), puesto que entonces ya no sería posible el curado en la etapa (4).

55 Se describen a continuación en detalle también las lacas base acuosas (b.2.2.x) usadas en la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención. Al menos una de las lacas base (b.2.2.x) usadas en la etapa (2.2), preferentemente todas las lacas base (b.2.2.x) usadas en la etapa (2.2) pueden curarse sin embargo

preferentemente en cada caso de manera químico-térmica, en particular preferentemente son de reticulación foránea. Preferentemente, al menos una laca base (b.2.2.x) es un agente de revestimiento de un solo componente, preferentemente se aplica esto para todas las lacas base (b.2.2.x). Preferentemente, al menos una de las lacas base (b.2.2.x) contiene una combinación de al menos un polímero con funcionalidad hidroxilo como aglutinante seleccionado del grupo que está constituido por poliuretanos, poliésteres, poliácridatos y polímeros mixtos de los polímeros mencionados, por ejemplo poliuretano-poliácridatos, así como al menos una resina de melamina como agente de reticulación. Preferentemente se aplica esto para todas las lacas base (b.2.2.x).

Las lacas base (b.2.2.x) pueden aplicarse mediante los procedimientos conocidos por el experto para la aplicación de agentes de revestimiento líquidos, por ejemplo mediante inmersión, aplicación por rasqueta, pulverización, aplicación por rodillos o similares. Preferentemente se aplican procedimientos de aplicación por pulverización, tal como por ejemplo pulverización por aire comprimido (aplicación neumática), pulverización *airless*, alta rotación, aplicación por pulverización electrostática (ESTA), eventualmente unida con aplicación por pulverización en caliente tal como por ejemplo *hot-air* (pulverización en caliente). De manera muy especialmente preferente se aplican las lacas base (b.2.2.x) por medio de la aplicación por pulverización neumática y/o la aplicación por pulverización electrostática.

En el contexto de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención se ofrece la siguiente denominación. Las lacas base y capas de laca base se caracterizan en general mediante (b.2.2.x) y (B.2.2.x), mientras que en la denominación de las lacas base individuales concretas y capas de laca base puede sustituirse la x por otras letras correspondiente adecuadas.

La primera laca base y la primera capa de laca base pueden caracterizarse con a, la laca base superior y la capa de laca base superior pueden caracterizarse con z. Estas dos lacas base o bien capas de laca base están presentes en cualquier caso en la etapa (2.2). Las capas dispuestas eventualmente entremedias pueden caracterizarse de manera continua con b, c, d, etcétera.

Mediante la aplicación de la primera laca base (b.2.2.a) se prepara por consiguiente una capa de laca base (B.2.2.a) directamente sobre la capa de laca por electroinmersión curada (E.1). La al menos otra capa de laca base (B.2.2.x) se prepara entonces directamente sobre la capa de laca base (B.2.2.a). Siempre que se prepararen varias otras capas de laca base (B.2.2.x), se preparan éstas directamente de manera sucesiva. Por ejemplo puede prepararse de manera aún exacta una otra capa de laca base (B.2.2.x), estando dispuesta ésta entonces en el lacado de múltiples capas finalmente preparado directamente por debajo de la capa de laca transparente (K) y por consiguiente puede designarse como capa de laca base (B.2.2.z) (véase también la figura 2). Es posible, por ejemplo, también que se preparen dos otras capas de laca base (B.2.2.x), pudiéndose designar entonces la capa preparada directamente sobre la capa de laca base (B.2.2.a) como (B.2.2.b) y la capa finalmente dispuesta directamente por debajo de la capa de laca transparente (K) a su vez como (B.2.2.z) (véase también la figura 3).

Las lacas base (b.2.2.x) pueden ser idénticas o distintas. Es posible también preparar varias capas de laca base (B.2.2.x) con la misma laca base y una o varias otras capas de laca base (B.2.2.x) con una o varias otras lacas base.

Las lacas base (b.2.2.x) aplicadas se secan y/o se secan de manera intermedia por regla general de por sí y/o entre sí. Preferentemente se seca también en el contexto de la etapa (2.2) a de 15 a 35 °C durante un tiempo de 0,5 a 30 min y se seca de manera intermedia a de 40 a 90 °C durante un tiempo de por ejemplo 1 a 60 min. La sucesión de secado y/o secado intermedio de las capas de laca base (B.2.2.x) individuales o varias puede adaptarse a este respecto dependiendo de los requerimientos del caso particular. Las condiciones de secado y secado intermedio preferentes descritas anteriormente se aplican en particular para el caso preferente de que en el caso de al menos una laca base (b.2.2.x), preferentemente todas las lacas base (b.2.2.x), se trate de agentes de revestimiento de un solo componente que pueden curarse de manera químico-térmica. Esto no excluye que las lacas base (b.2.2.x) sean otros agentes de revestimiento que pueden curarse de otra manera y/o se usen otras condiciones de secado y/o secado intermedio.

Algunas variantes preferentes de las sucesiones de capas de laca base de las lacas base (b.2.2.x) se explican tal como sigue.

Variante a) Es posible preparar una primera capa de laca base mediante aplicación por pulverización electrostática (ESTA) de una primera laca base y mediante aplicación por pulverización neumática de la misma laca base preparar otra capa de laca base directamente sobre la primera capa de laca base. Si bien se basan con ello las dos capas de laca base en la misma laca base, sin embargo se realiza la aplicación aparentemente en dos etapas, de modo que la correspondiente laca base 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 se seca la primera capa de laca base preferentemente de manera breve, por ejemplo a de 15 a 35 °C durante 0,5 a 3 min. Tras la aplicación neumática se seca entonces a por ejemplo de 15 a 35 °C durante 0,5 a 30 min y se seca de manera intermedia entonces a de 40 a 90 °C durante un tiempo de 1 a 60 min. La estructura descrita se designa con frecuencia también como una estructura de capas de laca base de una sola capa preparada en dos aplicaciones (una vez ESTA, una vez

neumática). Dado que sin embargo en particular en el lacado en serie real debido a las circunstancias técnicas en una instalación de lacado entre la primera aplicación y la segunda aplicación pasa siempre un determinado intervalo de tiempo, en el que el sustrato, por ejemplo la carrocería de automóvil, se acondiciona a por ejemplo de 15 a 35 °C y con ello se seca, es formalmente más unívoca la caracterización de esta estructura como estructura de laca base de dos capas. Esta variante de la etapa (2.2) se selecciona preferentemente entonces cuando la laca base (b.2.2.x) usada (o bien las dos lacas base (b.2.2.a) y (b.2.2.z) idénticas, usadas) contiene pigmentos de efecto descritos a continuación. Mientras que la aplicación ESTA puede garantizar una buena aplicación de material o bien una pérdida de laca sólo baja durante la aplicación, se consigue mediante la aplicación neumática que sigue entonces una buena alineación de los pigmentos de efecto y con ello buenas propiedades del lacado total, en particular un alto efecto "flop".

Variante b) Es posible también preparar una primera capa de laca base mediante aplicación por pulverización electrostática (ESTA) de una primera laca base directamente sobre la capa de laca por electroinmersión curada, secar y/o secar de manera intermedia ésta tal como se ha descrito anteriormente y a continuación mediante aplicación directa de una segunda laca base distinta de la primera laca base preparar una segunda capa de laca base. La segunda laca base puede aplicarse a este respecto también tal como se ha descrito en la variante a) en primer lugar mediante aplicación por pulverización electrostática (ESTA) y entonces mediante aplicación por pulverización neumática, de manera que se preparan directamente sobre la primera capa de laca base dos capas de laca base directamente sucesivas, que se basan las dos en la segunda laca base. Entre y/o tras las aplicaciones naturalmente puede secarse y/o secarse de manera intermedia de nuevo. La variante (b) de la etapa (2.2) se selecciona preferentemente cuando en primer lugar debe prepararse una capa de laca base preparatoria de color, tal como se describe a continuación, directamente sobre la capa de laca por electroinmersión y entonces a su vez debe realizarse una doble aplicación de una laca base que contiene pigmentos de efecto o una aplicación de una laca base que contiene pigmentos de color. La primera capa de laca base se basa entonces en la laca base preparatoria de color, la segunda y tercera capa de laca base se basa en la laca base que contiene pigmentos de efecto o la otra capa de laca base se basa en otra laca base que contiene pigmentos de color. Variante c) Es posible igualmente preparar tres capas de laca base directamente sucesivas directamente sobre la capa de laca por electroinmersión curada, basándose las capas de laca base en tres distintas lacas base. Por ejemplo puede prepararse una capa de laca base preparatoria de color, otra capa que se basa en una laca base que contiene pigmentos de color y/o pigmentos de efecto y otra capa que se basa en una segunda laca base que contiene pigmentos de color y/o pigmentos de efecto. Entre y/o tras las aplicaciones individuales y/o tras todas las tres aplicaciones puede secarse y/o secarse de manera intermedia de nuevo.

Las formas de realización preferentes en el contexto de la presente invención comprenden por tanto que en la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención se preparan dos o tres capas de laca base, preparándose entre esto preferentemente dos capas de laca directamente sucesivas usando la misma laca base y a este respecto de manera muy especialmente preferente se prepara la primera de estas dos capas de laca base mediante aplicación ESTA y la segunda de estas dos capas de laca base mediante aplicación neumática. Es preferente en la preparación de una estructura de laca base de tres capas que la capa de laca base preparada directamente sobre la capa de laca por electroinmersión curada se base en una laca base preparatoria de color. La segunda y la tercera capa se basan o bien en una y la misma laca base, que contiene preferentemente pigmentos de efecto o en una primera laca base que contiene pigmentos de color y/o pigmentos de efecto y una segunda laca base, distinta de ésta, que contiene pigmentos de color y/o pigmentos 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 preferentemente no se exponen a temperaturas de más de 100 °C durante un tiempo de más de 1 min, preferentemente no se exponen absolutamente a temperaturas de más de 100 °C. Esto resulta de manera unívoca y directamente de la etapa (4) del procedimiento de acuerdo con la invención, descrita a continuación. Dado que las capas de laca base se curan sólo en la etapa (4), éstas no pueden curarse ya en la etapa (2), puesto que entonces ya no sería posible el curado en la etapa (4).

La aplicación de las lacas base (b.2.1) y (b.2.2.x) se realiza de modo que la capa de laca base (B.2.1) y las capas de laca base (B.2.2.x) individuales presentan un espesor de capa individual tras el curado realizado en la etapa (4) de por ejemplo 5 a 40 micrómetros, preferentemente de 6 a 35 micrómetros, en particular preferentemente de 7 a 30 micrómetros. En la etapa (2.1) se preparan preferentemente espesores de capa más altos de 15 a 40 micrómetros, preferentemente de 20 a 35 micrómetros. En la etapa (2.2) tienen las capas de laca base individuales más bien espesores de capa más bajos, presentando la estructura total entonces de nuevo espesores de capa que se encuentran en el orden de magnitud de la 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 preferentemente espesores de capa de 5 a 35, en particular 10 a 30 micrómetros, la segunda capa de laca base (B.2.2.z) preferentemente espesores de capa de 5 a 30 micrómetros, en particular 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 realiza mediante la correspondiente aplicación de una laca transparente (k).

5 En el caso de la laca transparente (k) puede tratarse de un agente de revestimiento transparente en sí discrecional, conocido en este sentido por el experto. A este respecto se trata de agentes de revestimiento transparentes acuosos o que contienen disolvente, que pueden formularse tanto como agente de revestimiento de un solo componente como también como agente de revestimiento de dos o múltiples componentes. Son adecuadas además también lacas transparentes de suspensión en polvo. Se prefieren lacas transparentes a base de disolvente.

Las lacas transparentes usadas (k) pueden curarse en particular de manera químico-térmica y/o químico-actínica. En particular éstas pueden curarse de manera químico-térmica y son de reticulación foránea. Se prefieren lacas transparentes de dos componentes.

10 Los agentes de revestimiento transparentes contienen por tanto habitualmente y preferentemente al menos un (primer) polímero como aglutinante con grupos funcionales así como al menos un agente reticulador con una funcionalidad complementaria a los grupos funcionales del aglutinante. Preferentemente se usa al menos un polímero de poli(met)acrilato con funcionalidad hidroxil como aglutinante y un poliisocianato como agente de reticulación.

15 Las lacas transparentes adecuadas se han descrito por ejemplo en los documentos WO 2006042585 A1, WO 2009077182 A1 o también WO 2008074490 A1.

20 La laca transparente (k) se aplica mediante los procedimientos conocidos por el experto para la aplicación de agentes de revestimiento líquidos, por ejemplo mediante inmersión, aplicación por rasqueta, pulverización, aplicación por rodillos o similares. Preferentemente se aplican procedimientos de aplicación por pulverización, tal como por ejemplo pulverización por aire comprimido (aplicación neumática) y aplicación por pulverización electrostática (ESTA).

25 La laca transparente (k) o bien la correspondiente capa de laca transparente (K) se seca o bien se cura de manera intermedia tras la aplicación preferentemente a de 15 a 35 °C durante un tiempo de 0,5 a 30 min. Tales condiciones de secado o bien de secado intermedio se aplican en particular para el caso preferente de que en el caso de la laca transparente (k) se trate de un agente de revestimiento de dos componentes que puede curarse de manera químico-térmica. Esto no excluye sin embargo que la laca transparente (k) sea un agente de revestimiento que puede curarse de otra manera y/o se usen otras condiciones de secado o bien de secado intermedio.

La aplicación de la laca transparente (k) se realiza de modo que la capa de laca transparente tras el curado realizado en la etapa (4) presente un espesor de capa de por ejemplo 15 a 80 micrómetros, preferentemente de 20 a 65 micrómetros, en particular preferentemente de 25 a 60 micrómetros.

30 Lógicamente no está excluido en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención que tras la aplicación de la laca transparente (k) se apliquen aún otros agentes de revestimiento, por ejemplo otras lacas transparentes y de esta manera se preparen otras capas de revestimiento, por ejemplo otras capas de laca transparentes. Tales otras capas de revestimiento se curan entonces igualmente en la etapa (4) descrita a continuación. Preferentemente se aplica sin embargo sólo la una laca transparente (k) y entonces se cura tal como se describe en la etapa (4).

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

40 El curado conjunto se realiza preferentemente a temperaturas de 100 a 250 °C, preferentemente de 100 a 180 °C durante un tiempo de 5 a 60 min, preferentemente de 10 a 45 min. Tales condiciones de curado se aplican en particular para el caso preferente de que la capa de laca base (B.2.1) o al menos una de las capas de laca base (B.2.2.x), preferentemente todas las capas de laca base (B.2.2.x) se basen en un agente de revestimiento de un solo componente que puede curarse de manera químico-térmica, ya que tal como se ha descrito anteriormente se requieren tales condiciones por regla general para conseguir un curado tal como se ha descrito anteriormente de un agente de revestimiento de un solo componente de este tipo. Si en el caso de la laca transparente (k) se trata, por ejemplo, igualmente de un agente de revestimiento de un solo componente que puede curarse de manera químico-térmica, lógicamente se cura igualmente la correspondiente capa de laca transparente (K) en estas condiciones. Los mismo se aplica al parecer para el caso preferente de que la laca transparente (k) sea un agente de revestimiento de dos componentes que puede curarse de manera químico-térmica.

50 Lo dicho anteriormente no excluye sin embargo que las lacas base (b.2.1) y (b.2.2.x) así como las lacas transparentes (k) sean agentes de revestimiento que pueden curarse de otra manera y/o se usen otras condiciones de curado.

Tras la finalización de la etapa (4) del procedimiento de acuerdo con la invención resulta un lacado de múltiples capas de acuerdo con la invención.

Las lacas base que van a usarse de acuerdo con la invención:

La laca base (b.2.1) que va a usarse de acuerdo con la invención contiene al menos un producto de reacción (R) especial, preferentemente de manera exacta un producto de reacción (R).

5 Los productos de reacción son lineales. Los productos de reacción lineales pueden obtenerse básicamente mediante la reacción de reactivos difuncionales, produciéndose entonces mediante el enlace de los reactivos a través de la  
 10 reacción de los grupos funcionales una estructura lineal, es decir a modo de cadena. Por ejemplo se aplica con ello para el caso de que el producto de reacción sea un polímero, que la estructura polimérica tenga un carácter lineal. Si se trata en el caso del producto de reacción por ejemplo de un poliéster, pueden usarse como reactivos dioles y ácidos dicarboxílicos, teniendo entonces en el producto de reacción la sucesión de enlaces éster un carácter lineal.  
 15 Preferentemente se usan en la preparación del producto de reacción (R) por tanto principalmente reactivos difuncionales. Otros reactivos tal como en particular compuestos monofuncionales no se usan según esto preferentemente o sólo en cantidades subordinadas. En particular se usa al menos el 80 % en mol, preferentemente al menos el 90 % en mol, de manera muy especialmente preferente exclusivamente reactivos difuncionales. Siempre que se usen otros reactivos, se seleccionan éstos preferentemente de manera exclusiva del grupo de los reactivos monofuncionales. Sin embargo se prefiere que exclusivamente se usen reactivos difuncionales.

20 Como grupos funcionales de los reactivos se tienen en consideración los grupos funcionales conocidos por el experto en este contexto. Básicamente se conocen también las combinaciones de reactivos con correspondientes grupos funcionales, que pueden enlazarse entre sí y con ello pueden servir para la preparación del producto de reacción. Lo mismo se aplica para las condiciones de reacción necesarias para el enlace. Los grupos funcionales preferentes de los reactivos son grupos hidroxilo, carboxilo, imino, carbamato, alofanato, tio, anhídrido, epoxi, isocianato, metilol, metiloléter, siloxano y/o grupos amino, en particular preferentemente grupos hidroxilo y carboxilo. Las combinaciones preferentes de grupos funcionales que pueden enlazarse entre sí son grupos hidroxilo y carboxilo, grupos isocianato e hidroxilo, grupos isocianato y amino, grupos epoxi y carboxilo y/o grupos epoxi y amino, habiéndose de prestar atención en la elección de los grupos funcionales a que se obtenga la funcionalidad  
 25 hidroxil descrita a continuación y el índice de acidez del producto de reacción. Se prefiere muy especialmente una combinación de grupos hidroxilo y carboxilo. En esta forma de realización, por tanto al menos un reactivo presenta grupos hidroxilo y al menos otro reactivo presenta grupos carboxilo. Preferentemente se usa una combinación de reactivos con funcionalidad dihidroxil y con funcionalidad dicarboxil. Mediante la conducción de la reacción en sí conocida se producen con la reacción de estos reactivos productos de reacción que contienen enlaces éster.

30 El producto de reacción tiene funcionalidad hidroxil. Se prefiere que los reactivos se hagan reaccionar de modo que las moléculas lineales producidas a este respecto presenten dos grupos hidroxilo terminales. Es decir, que en los dos extremos de las moléculas producidas en cada caso esté presente en cada caso un grupo hidroxilo.

35 El producto de reacción tiene un índice de acidez inferior a 20, preferentemente inferior a 15, en particular preferentemente inferior a 10 y de manera muy especialmente preferente inferior a 5 mg de KOH/g. Éste presenta por tanto preferentemente una cantidad muy baja de grupos ácido carboxílico. El índice de acidez se determina en el contexto de la presente invención, siempre que no se indique de manera explícita lo contrario, de acuerdo con la norma DIN 53402.

40 La funcionalidad hidroxil descrita puede obtenerse al igual que el índice de acidez bajo por ejemplo de manera en sí conocida mediante el uso de correspondientes relaciones de reactivos con correspondientes grupos funcionales. En el caso preferente de que en la preparación se usen reactivos con funcionalidad dihidroxil y con funcionalidad dicarboxil, se usa por tanto un exceso correspondiente del componente con funcionalidad dihidroxil. En este contexto se explica aún lo siguiente: Ya por motivos puramente estadísticos no sólo se obtienen en una reacción real lógicamente moléculas que presentan, por ejemplo, la funcionalidad (di)-hidroxil deseada. Mediante la elección de correspondientes condiciones, por ejemplo de un exceso de reactivos con funcionalidad dihidroxil, y conducción de la  
 45 reacción hasta obtener el índice de acidez deseado, se garantiza sin embargo que los productos de reacción o bien moléculas que constituyen el producto de reacción tienen en promedio en cualquier caso funcionalidad hidroxil. El experto sabe seleccionar las correspondientes condiciones.

50 En la preparación del producto de reacción se usa o bien se hace reaccionar al menos un compuesto (v) como reactivo, que presenta dos grupos funcionales (v.1) así como un resto hidrocarburo alifático o aralifático (v.2) dispuesto entre los dos grupos funcionales, con 12 a 70, preferentemente de 22 a 55, de manera especialmente preferente de 30 a 40 átomos de carbono. Los compuestos (v) están constituidos, por tanto, por dos grupos funcionales y el resto de hidrocarburo. Como grupos funcionales se tienen en cuenta lógicamente los grupos funcionales descritos anteriormente, en particular grupos hidroxilo y carboxilo. Los restos de hidrocarburo alifáticos son como es sabido restos de hidrocarburo acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados, que no son aromáticos. Los  
 55 restos de hidrocarburo aralifáticos son aquellos que contienen unidades estructurales tanto alifáticas como también aromáticas.

El peso molecular promediado en número de los productos de reacción puede variar ampliamente y se encuentra

preferentemente de 600 a 40.000 g/mol, en particular de 800 a 10.000 g/mol, de manera muy especialmente preferente de 1200 a 5000 g/mol. El peso molecular promediado en número se determina en el contexto de la presente invención, siempre que no se indique de manera explícita lo contrario, por medio de ósmosis con 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 que va a someterse a estudio en tolueno a 50 °C con benzofenona como sustancia de calibración para la determinación de las constantes de calibración experimentales del aparato de medición usado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", Akademie-Verlag, Berlín, pág. 47 - 54, 1982, usándose en esto benzil como sustancia de calibración).

Los compuestos (v) preferentes son ácidos grasos diméricos o bien están contenidos en ácidos grasos diméricos. En la preparación de los productos de reacción (R) se usan por tanto de manera preferente, sin embargo no forzosamente de manera exclusiva, ácidos grasos diméricos como compuesto (v). Como ácidos grasos diméricos (desde hace tiempo conocidos también como ácidos grasos dimerizados o ácidos diméricos) se designan en general y en particular en el contexto de la presente invención mezclas que se preparan mediante oligomerización de ácidos grasos insaturados. Éstas, por ejemplo, pueden prepararse mediante dimerización catalítica de ácidos grasos insaturados, vegetales, usándose como sustancias de partida en particular ácidos grasos C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub> insaturados. El enlace transcurre preferentemente según el tipo de Diels-Alder y resultan, dependiendo del número y posición de los dobles enlaces de los ácidos grasos usados para la preparación de los ácidos grasos diméricos, mezclas de productos preferentemente diméricos, que entre los grupos carboxilo presentan grupos de hidrocarburo cicloalifáticos, alifáticos lineales, alifáticos ramificados y también aromáticos C<sub>6</sub>. Dependiendo del mecanismo y/o eventualmente de la hidrogenación posterior pueden estar saturados o insaturados los restos alifáticos y también puede variar la proporción de grupos aromáticos. Los restos entre los grupos ácido carboxílico contienen entonces, por ejemplo, de 24 a 44 átomos de carbono. Preferentemente se usan para la preparación ácidos grasos con 18 átomos de carbono, de modo que el producto dimérico presente por tanto 36 átomos de carbono. Preferentemente, los restos que unen los grupos carboxilo de los ácidos grasos diméricos no presentan enlaces insaturados y no presentan restos de hidrocarburo aromáticos.

En el sentido de la presente invención se usan en la preparación, por tanto, preferentemente ácidos grasos C<sub>18</sub>. De manera especialmente preferente se usan ácido linoléico, ácido linoleico y/o ácido oleico.

Dependiendo de la conducción de reacción se producen, durante la oligomerización designada anteriormente, mezclas que contienen principalmente moléculas diméricas, sin embargo también moléculas triméricas así como moléculas monoméricas y otros productos secundarios. Habitualmente se purifica de manera destilativa. Los ácidos grasos diméricos habituales en el comercio contienen en general al menos el 80 % en peso de moléculas diméricas, hasta el 19 % en peso de moléculas triméricas y como máximo el 1 % en peso de moléculas monoméricas y otros productos secundarios.

Se prefiere usar ácidos grasos diméricos que están constituidos en al menos el 90 % en peso, preferentemente en al menos el 95 % en peso, de manera muy especialmente preferente en al menos el 98 % en peso por moléculas de ácidos grasos diméricos.

En el sentido de la presente invención se prefiere usar ácidos grasos diméricos que están constituidos en al menos el 90 % en peso por moléculas diméricas, en menos del 5 % en peso por moléculas triméricas y en menos del 5 % en peso por moléculas monoméricas y otros productos secundarios. Se prefiere especialmente usar ácidos grasos diméricos que están constituidos en del 95 al 98 % en peso por moléculas diméricas, en menos del 5 % en peso por moléculas triméricas y en menos del 1 % en peso por moléculas monoméricas y otros productos secundarios. igualmente de manera especialmente preferente se usan ácidos grasos diméricos que están constituidos en al menos el 98 % en peso por moléculas diméricas, en menos del 1,5 % en peso por moléculas triméricas y en menos del 0,5 % en peso por moléculas monoméricas y otros productos secundarios. La determinación de las proporciones de moléculas monoméricas, diméricas y triméricas así como otros productos secundarios en los ácidos grasos diméricos puede realizarse, por ejemplo, por medio de cromatografía de gases (CG). A este respecto se hacen reaccionar los ácidos grasos diméricos antes del análisis de CG por medio del procedimiento de trifluoruro de boro para dar los correspondientes ésteres metílicos (véase la norma DIN EN ISO 5509) y entonces se analizan por medio de CG.

Como característica básica para "ácidos grasos diméricos" se aplica en el contexto de la presente invención por tanto que su preparación comprenda la oligomerización de ácidos grasos insaturados. Durante esta oligomerización se producen particularmente, es decir preferentemente en al menos el 80 % en peso, de manera especialmente preferente en al menos el 90 % en peso, de manera muy especialmente preferente en al menos el 95 % en peso y en particular en al menos el 98 % en peso, productos diméricos. El hecho de que durante la oligomerización se produzcan predominantemente productos diméricos, que contienen de manera exacta dos moléculas de ácidos grasos, justifica esta denominación habitual en todo caso. Una expresión alternativa para el término pertinente "ácidos grasos diméricos" es por tanto "mezcla que contiene ácidos grasos dimerizados". Mediante el uso de ácidos grasos diméricos se realiza por tanto automáticamente el uso de compuestos difuncionales (v). Esto justifica también la indicación seleccionada en el contexto de la presente invención de que se usan preferentemente ácidos grasos

diméricos como compuesto (v), ya que los compuestos (v) son evidentemente la parte constituyente principal de las mezclas designadas como ácidos grasos diméricos. Si se usan por tanto ácidos grasos diméricos como compuestos (v) se quiere decir con ello que estos compuestos (v) se usan en forma de correspondientes mezclas con moléculas monoméricas y/o triméricas tal como se han descrito anteriormente y/u otros productos secundarios.

5 Los ácidos grasos diméricos que van a usarse pueden obtenerse como productos comerciales. Pueden mencionarse por ejemplo Radiacid 0970, Radiacid 0971, Radiacid 0972, Radiacid 0975, Radiacid 0976 y Radiacid 0977 de la empresa Oleon, Pripol 1006, Pripol 1009, Pripol 1012, y Pripol 1013 de la empresa Croda, Empol 1008, Empol 1061 y Empol 1062 de la empresa BASF SE así como Unidyme 10 y Unidyme TI de la empresa Arizona Chemical.

10 Otros compuestos (v) preferentes son dioles diméricos o bien están contenidos en dioles diméricos. Los dioles diméricos se conocen desde hace tiempo y se designan en la bibliografía científica también como alcoholes grasos diméricos. Según esto se trata de mezclas que se preparan, por ejemplo, mediante oligomerización de ácidos grasos insaturados o sus ésteres y posterior hidrogenación de los grupos ácido o éster o mediante oligomerización de alcoholes grasos insaturados. Como sustancias de partida pueden usarse 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 restos de hidrocarburo, que unen los grupos hidroxilo en los dioles diméricos, se definen como los restos de hidrocarburo que separan los grupos carboxilo de los ácidos grasos diméricos.

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

20 Éstos pueden prepararse también mediante hidrogenación de ácidos grasos diméricos tal como se han descrito anteriormente y/o sus ésteres de acuerdo con la especificación de patente alemana DE-B-17 68 313. Con las circunstancias descritas en este caso se hidrogenan no sólo los grupos carboxilo de los ácidos grasos para dar grupos hidroxilo, sino que se hidrogenan en parte o completamente también eventualmente los doble enlaces contenidos aún en los ácidos grasos diméricos o bien sus ésteres. Sin embargo es también posible realizar la hidrogenación de modo que los dobles enlaces permanezcan completamente durante la hidrogenación. En este caso se producen dioles diméricos insaturados. Preferentemente se realiza la hidrogenación de modo que los dobles enlaces se hidrogenan a ser posible completamente.

Otra posibilidad para la preparación de dioles diméricos consiste en la dimerización de alcoholes insaturados en presencia de catalizadores de tierra silíceo/tierra arcillosa y compuestos básicos de metal alcalino de acuerdo con la solicitud internacional WO 91/13918.

30 Independientemente de los procedimientos descritos para la preparación de los dioles diméricos se usan preferentemente aquellos dioles diméricos que se han preparado a partir de ácidos grasos C<sub>18</sub> o sus ésteres o bien alcoholes grasos C<sub>18</sub>. De esta manera se producen predominantemente dioles diméricos con 36 átomos de carbono.

35 Los dioles diméricos, que se han preparado según los procedimientos técnicos mencionados anteriormente, presentan siempre también cantidades variables de trioles triméricos y alcoholes monofuncionales. Por regla general se encuentra a este respecto la proporción de moléculas diméricas por encima del 70 % en peso y el resto son moléculas triméricas y moléculas monoméricas. En el sentido de la invención pueden usarse tanto estos dioles diméricos como también dioles diméricos más puros con más del 90 % en peso de moléculas diméricas. En particular se prefieren dioles diméricos con más del 90 al 99 % en peso de moléculas diméricas, prefiriéndose de esto a su vez aquellos dioles diméricos cuyos dobles enlaces y/o restos aromáticos se han hidrogenado al menos parcial o completamente. Una expresión alternativa para el correspondiente término "dioles diméricos" es por tanto "mezcla que contiene dímeros que pueden prepararse mediante dimerización de alcoholes grasos". Mediante el uso de dioles diméricos se realiza por tanto automáticamente el uso de compuestos difuncionales (v). Esto justifica también la indicación seleccionada en el contexto de la presente invención de que los dioles diméricos se usan como compuesto (v), ya que los compuestos (v) son de manera evidente la parte constituyente principal de las mezclas designadas como dioles diméricos. Si se usan por tanto dioles diméricos como compuestos (v), se quiere decir con ello que estos compuestos (v) se usan en forma de correspondientes mezclas con moléculas monoméricas y/o triméricas tal como se han descrito anteriormente y/u otros productos secundarios.

Preferentemente debía ascender la funcionalidad hidroxil promedio de los dioles diméricos a de 1,8 a 2,2.

50 En el sentido de la presente invención se prefiere especialmente, por tanto, usar aquellos dioles diméricos que pueden prepararse mediante hidrogenación de los ácidos grasos diméricos descritos anteriormente. Se prefieren muy especialmente aquellos dioles diméricos que están constituidos en  $\geq 90$  % en peso por moléculas diméricas, en  $\leq 5$  % en peso por moléculas triméricas y en  $\leq$  del 5 % en peso por moléculas monoméricas y otros productos secundarios y/o presentan una funcionalidad hidroxil de 1,8 a 2,2. Se prefiere especialmente usar aquellos dioles que pueden prepararse mediante hidrogenación de ácidos grasos diméricos que están constituidos en del 95 al 98 % en peso por moléculas diméricas, en menos del 5 % en peso por moléculas triméricas y en menos del 1 % en peso por moléculas monoméricas y otros productos secundarios. Igualmente se prefiere especialmente usar aquellos dioles que pueden prepararse mediante hidrogenación de ácidos grasos diméricos que están constituidos en  $\geq 98$  % en

peso por moléculas diméricas, en  $\leq 1,5$  % en peso por moléculas triméricas y en  $\leq 0,5$  % en peso por moléculas monoméricas y otros productos secundarios.

5 Los ácidos grasos diméricos, que pueden usarse para la preparación de los dioles diméricos, contienen tal como se ha descrito ya anteriormente, dependiendo de la conducción de la reacción, fragmentos de molécula tanto alifáticos como también eventualmente aromáticos. Los fragmentos de molécula alifáticos pueden dividirse además en lineales y cíclicos, que pueden ser a su vez saturados o insaturados. Mediante una hidrogenación pueden transformarse los fragmentos de molécula aromáticos así como los fragmentos de molécula alifáticos insaturados en correspondientes fragmentos de molécula alifáticos saturados. Los dioles diméricos que pueden usarse como componente (v) pueden ser según esto saturados o insaturados. Preferentemente, los dioles diméricos son alifáticos, en particular son alifáticos y saturados.

En el sentido de la presente invención se usan preferentemente aquellos dioles diméricos que pueden prepararse mediante hidrogenación de los grupos ácido carboxílico de ácidos grasos diméricos preferentemente alifáticos saturados.

15 Se prefieren especialmente aquellos dioles que pueden prepararse mediante hidrogenación de ácidos grasos diméricos que están constituidos en  $\geq 98$  % en peso por moléculas diméricas, en  $\leq 1,5$  % en peso por moléculas triméricas y en  $\leq 0,5$  % en peso por moléculas monoméricas y otros productos secundarios.

20 De manera especialmente preferente, los dioles diméricos tienen un índice de hidroxilo de 170 a 215 mg de KOH/g, de manera muy especialmente preferente de 195 a 212 mg de KOH/g y en particular de 200 a 210 mg de KOH/g, determinado por medio de la norma DIN ISO 4629. De manera especialmente preferente tienen los dioles diméricos una viscosidad de 1500 a 5000 mPas, de manera muy especialmente preferente de 1800 a 2800 mPas (25 °C, Brookfield, ISO 2555).

Como dioles diméricos que van a usarse de manera muy especialmente preferente pueden mencionarse los productos comerciales Pripol® 2030 y en particular Priopol® 2033 de la empresa Uniquema o Sovermol® 908 de la empresa BASF SE.

25 Los productos de reacción (R) preferentes pueden prepararse mediante reacción de ácidos grasos diméricos con compuestos con funcionalidad dihidroxi alifáticos, aralifáticos o aromáticos. Los compuestos alifáticos son compuestos orgánicos que no son aromáticos. Éstos pueden ser lineales, cíclicos o ramificados. Son posibles, por ejemplo, compuestos que están constituidos por dos grupos hidroxilo y un resto de hidrocarburo alifático. Son posibles también compuestos que además de los átomos de oxígeno contenidos en los dos grupos hidroxilo contienen otros heteroátomos tal como oxígeno o nitrógeno, en particular oxígeno, por ejemplo en forma de enlaces éter y/éster de unión. Los compuestos aralifáticos son aquellos que contienen unidades estructurales tanto alifáticas como también aromáticas. Se prefiere sin embargo que los productos de reacción (R) se preparen mediante reacción de ácidos grasos diméricos con compuestos con funcionalidad dihidroxi alifáticos.

35 Los compuestos con funcionalidad dihidroxi alifáticos, aralifáticos o aromáticos tienen preferentemente un peso molecular promediado en número de 120 a 6000 g/mol, en particular preferentemente de 200 a 4500 g/mol.

La indicación de un peso molecular promediado en números implica por tanto que en el caso de los compuestos con funcionalidad dihidroxi preferentes se trate de mezclas de distintas moléculas con funcionalidad dihidroxi grandes. Preferentemente se trata en el caso de los compuestos con funcionalidad dihidroxi de polieterdioles, poliesterdioles o dioles diméricos.

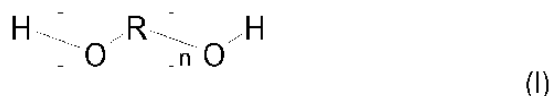
40 Se prefiere en el contexto de la presente invención que los ácidos grasos diméricos y los compuestos con funcionalidad dihidroxi alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, preferentemente alifáticos se hagan reaccionar entre sí en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7, preferentemente de 0,8/2,2 a 1,6/1,8 y de manera muy especialmente preferente de 0,9/2,1 a 1,5/1,8. Mediante el exceso de grupos hidroxilo se obtienen con ello productos de reacción con funcionalidad hidroxilo que presentan además un índice de acidez bajo. Mediante el nivel de exceso puede controlarse el peso molecular del producto de reacción. Si se usa un exceso sólo bajo de los reactivos con funcionalidad hidroxilo, se producen productos correspondientemente de cadena más larga, dado que sólo entonces se garantiza una reacción a ser posible completa de los grupos ácido existentes. Con un exceso más alto del reactivo con funcionalidad hidroxilo se producen productos de reacción correspondientemente de cadena más corta. El peso molecular promediado en número de los productos de reacción se ve influido naturalmente también por el peso molecular de los reactivos, por ejemplo los compuestos con funcionalidad dihidroxi preferentemente alifáticos. El peso molecular promediado en número de los productos de reacción preferentes puede variar ampliamente y se encuentra preferentemente de 600 a 40.000 g/mol, en particular de 800 a 10.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 1200 a 5000 g/mol.

Los productos de reacción preferentes pueden describirse por tanto también como compuestos A-(B-A)<sub>n</sub> a modo de



bloque lineales. Al menos un tipo de los bloques se basa entonces en un compuesto (v). Preferentemente se basan los bloques B en ácidos grasos diméricos, es decir compuestos (v). Los bloques A se basan preferentemente en compuestos con funcionalidad dihidroxi alifáticos, en particular preferentemente en polieterdioles, poliesterdioles o dioles diméricos alifáticos. En el último caso se basa el respectivo producto de reacción por tanto exclusivamente en compuestos (v) enlazados entre sí.

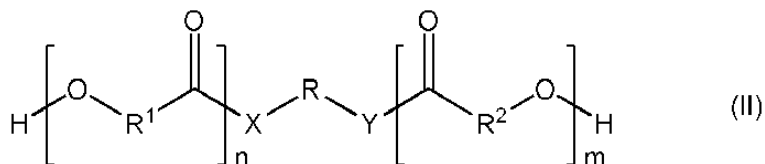
Los productos de reacción (R) muy especialmente preferentes pueden prepararse mediante reacción de ácidos grasos diméricos con al menos un compuesto con funcionalidad dihidroxi alifático de fórmula estructural general (I):



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

En una forma de realización muy especialmente preferente se selecciona en este caso n de modo que el compuesto de fórmula (I) tiene un peso molecular promediado en número de 450 a 2200 g/mol, en particular de 800 a 1200 g/mol. En el caso de R se trata preferentemente de un resto alquileo C<sub>3</sub> o un resto alquileo C<sub>4</sub>. De manera especialmente preferente se trata de un resto iso-propileno o un resto tetrametileno. De manera muy especialmente preferente se trata en el caso del compuesto de fórmula (I) de polipropilenglicol o de politetrahidrofurano. Los ácidos grasos diméricos y los compuestos de fórmula (I) se usan en este caso preferentemente en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,3/1,7. El producto de reacción resultante tiene en esta forma de realización preferentemente un peso molecular promediado en número de 1500 a 5000 g/mol, preferentemente de 2000 a 4500 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 2500 a 4000 g/mol.

Los productos de reacción (R) igualmente muy especialmente preferentes pueden prepararse mediante reacción de ácidos grasos diméricos con al menos un compuesto con funcionalidad dihidroxi de fórmula estructural general (II):



en la que

R representa un resto orgánico divalente que comprende de 2 a 10 átomos de carbono, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí representan restos alquileo de cadena lineal o ramificados con 2 a 10 átomos de carbono, X e Y independientemente entre sí representan O, S o NR<sup>3</sup>, en el que R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y m y n se seleccionan de manera correspondiente de modo que el compuesto de fórmula (II) tiene un peso molecular promediado en número de 450 a 2200 g/mol, usándose los componentes (a) y (b) en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y teniendo el producto de reacción resultante un peso molecular promediado en número de 1200 a 5000 g/mol y un índice de acidez inferior a 10 mg de KOH/g.

En la fórmula estructural (II), R representa un resto orgánico divalente que comprende de 2 a 10 átomos de carbono y preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. El resto R puede ser por ejemplo alifático, aromático o aralifático. El resto R puede contener además de átomos de carbono y átomos de hidrógeno también heteroátomos tal como por ejemplo O o N. Éste puede ser saturado o insaturado. Preferentemente, R representa un resto alifático con 2 a 10 átomos de carbono, de manera especialmente preferente representa un resto alifático con 2 a 6 átomos de carbono y de manera muy especialmente preferente representa un resto alifático con 2 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo, el resto R representa C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 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 restos alquileo de cadena lineal o ramificados con 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono y de manera especialmente preferente de 3 a 5 átomos de carbono. Preferentemente contienen estos restos sólo carbono e hidrógeno.

En los compuestos de fórmula estructural (II) pueden ser todos los n restos R<sup>1</sup> y todos los m restos R<sup>2</sup> iguales.

Igualmente es sin embargo también posible que estén presentes distintos tipos de restos  $R^1$  y  $R^2$ . Preferentemente son todos los restos  $R^1$  y  $R^2$  iguales.

5 En el caso de  $R^1$  y  $R^2$  se trata de manera muy especialmente preferente de un resto alquileo  $C_4$  o un resto alquileo  $C_5$ , en particular de un resto tetrametileno o pentametileno. En una forma de realización muy especialmente preferente de la presente invención, los dos restos  $R^1$  y  $R^2$  representan restos pentametileno.

X e Y independientemente entre sí representan O, S o  $NR^3$ , en el que  $R^3$  representa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Preferentemente, X e Y independientemente entre sí representan O o  $NR^3$ , de manera especialmente preferente representan éstos independientemente entre sí O y NH, de manera muy especialmente preferente X e Y representan O.

10 Los índices m y n se seleccionan de manera correspondiente de modo que los compuestos de fórmula estructural (II) tengan un peso molecular promediado en número de 450 a 2200 g/mol, preferentemente de 500 a 1400 g/mol, de manera especialmente preferente de 500 a 1200 g/mol. Los poliesterpolioles de fórmula estructural general (I) pueden prepararse en una primera ruta, actuando los compuestos HX-R-YH como los denominados compuestos  
15 iniciadores y polimerizándose, mediante polimerización con apertura de anillo de lactonas de los ácidos hidroxicarboxílicos  $HO-R^1-COOH$  y  $HO-R^2-COOH$ , las cadenas de poliéster con hidroxilo terminal en el compuesto iniciador. Según una segunda ruta pueden prepararse naturalmente también en primer lugar poliésteres con alfa-hidroxi-gamma-carboxi terminal, por ejemplo mediante polimerización con apertura de anillo de lactonas de los ácidos hidroxicarboxílicos  $HO-R^1-COOH$  y  $HO-R^2-COOH$  o mediante policondensación de los ácidos hidroxicarboxílicos  $HO-R^1-COOH$  y  $HO-R^2-COOH$ . Los poliésteres con alfa-hidroxi-gamma-carboxi terminal pueden  
20 hacerse reaccionar de nuevo con compuestos HX-R-YH por medio de una reacción de condensación para dar los poliesterdioles que van a usarse de acuerdo con la invención.

Se han descrito correspondientes procedimientos, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana 2234265 "Hydroxylendständige Polylactone" del solicitante Stamicarbon N.V..

25 Los ácidos grasos diméricos y los compuestos de fórmula (II) se usan en este caso preferentemente en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,3/1,7. El producto de reacción resultante tiene en esta forma de realización preferentemente un peso molecular promediado en número de 1200 a 5000 g/mol, preferentemente de 1200 a 4500 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 1300 a 4500 g/mol.

30 Los productos de reacción (R) igualmente muy especialmente preferentes pueden prepararse mediante reacción de ácidos grasos diméricos con dioles diméricos, usándose los ácidos grasos diméricos y dioles diméricos en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y teniendo el producto de reacción resultante un peso molecular promediado en número de 1200 a 5000 g/mol y un índice de acidez inferior a 10 mg de KOH/g.

35 Los dioles diméricos preferentes se han descrito ya anteriormente. Se prefiere en este caso que se usen los ácidos grasos diméricos y dioles diméricos en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,3/1,7. El producto de reacción resultante tiene en este caso preferentemente un peso molecular promediado en número de 1200 a 5000 g/mol, preferentemente de 1300 a 4500 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 1500 a 4000 g/mol.

40 De lo dicho anteriormente se deduce que los productos de reacción (R) pueden prepararse mediante el uso exclusivo de compuestos (v). Por ejemplo, es posible preparar los productos de reacción mediante el uso de los ácidos grasos diméricos y dioles diméricos preferentes descritos anteriormente. En el caso de las dos clases de compuestos se trata de compuestos (v) o bien las dos clases de compuestos son mezclas que contienen compuestos difuncionales (v). De la misma manera es sin embargo posible preparar productos de reacción (R) mediante la reacción de compuestos (v), preferentemente ácidos grasos diméricos, con otros compuestos orgánicos, en particular aquéllos de las fórmulas estructurales (I) y (II).

45 En el contexto de la presente invención se prefiere que en la preparación de los productos de reacción se use del 30 al 100 % en mol al menos de un compuesto (v). Si se usan exclusivamente compuestos (v), entonces se usan evidentemente al menos dos compuestos (v).

La proporción de los productos de reacción (R) se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 al 12 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,75 al 8 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la laca base acuosa pigmentada (b.2.1).

50 Si se encuentra el contenido de los productos de reacción (R) por debajo del 0,1 % en peso, entonces es posible eventualmente que ya no se consiga ninguna mejora de la resistencia al impacto. Si el contenido se encuentra en más del 15 % en peso, entonces pueden producirse posiblemente inconvenientes, tal como por ejemplo una incompatibilidad del producto de reacción en cuestión en el agente de revestimiento acuoso. Una incompatibilidad de este tipo puede mostrarse por ejemplo mediante desarrollo irregular así como mediante separación o sedimentación.

El producto de reacción de acuerdo con la invención es por regla general poco soluble en sistemas acuosos. Por tanto se usa preferentemente de manera directa en la preparación de la laca base acuosa pigmentada (b.2.1) y no se añade hasta que se haya realizado la preparación en el agente de revestimiento por lo demás acabado.

5 La laca base (b.2.1) que va a usarse de acuerdo con la invención contiene preferentemente al menos un pigmento. Por esto ha de entenderse pigmentos que proporcionan color y/o que proporcionan efecto óptico en sí conocidos. De manera especialmente preferente contiene ésta un pigmento que proporciona efecto óptico.

10 Tales pigmentos de color y pigmentos de efecto se conocen por el experto y se describen por ejemplo en Römpf-Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 176 y 451. Los términos pigmento que proporciona color y pigmento de color pueden intercambiarse al igual que los términos pigmento que proporciona efecto óptico y pigmento de efecto.

15 Los pigmentos de efecto preferentes son, por ejemplo, pigmentos de efecto metálico en forma de escamas tal como pigmentos de aluminio en forma de laminillas, bronce dorado, bronce coloreado al fuego y/o pigmentos de óxido de hierro-aluminio, pigmentos de brillo perlado tal como plata de pez, carbonato de plomo básico, oxiclورو de bismuto y/o pigmentos de óxido metálico-mica y/u otros pigmentos de efecto tal como grafito en forma de laminillas, óxido de hierro en forma de laminillas, pigmento de efecto de múltiples capas de películas de PVD y/o pigmentos de polímero de cristal líquido. Se prefieren especialmente pigmentos de efecto metálico en forma de escamas, en particular pigmentos de aluminio en forma de laminillas.

20 Como pigmentos de color típicos pueden mencionarse en particular pigmentos que proporcionan color inorgánicos tal como pigmentos blancos como dióxido de titanio, blanco de cinc, sulfuro de cinc o litopón; pigmentos negros como hollín, negro de hierro-manganeso o negro espinela; pigmentos de color tal como óxido de cromo, verde de óxido de cromo hidratado, verde de cobalto o verde ultramarino, azul de cobalto, azul ultramarino o azul de manganeso, violeta ultramarino o violeta de cobalto y violeta de manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfoselenuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo ultramarino; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y de corindón o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de titanato de níquel, amarillo de titanato de cromo, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio y zinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

25 La proporción de los pigmentos se encuentra preferentemente en el intervalo del 1,0 al 40,0 % en peso, preferentemente del 2,0 al 20,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 5,0 al 15,0 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la laca base acuosa pigmentada (b.2.1).

30 La laca base acuosa (b.2.1) contiene preferentemente aún al menos un polímero distinto del producto de reacción (R) como aglutinante, en particular al menos un polímero seleccionado del grupo que está constituido por poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y/o polímeros mixtos de los polímeros mencionados, en particular poliuretano-poliacrilatos.

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

- 35
- 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,
  - 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.

40 Los poliésteres preferentes se describen por ejemplo en el documento 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 polímeros mixtos preferentes de poliuretano-poliacrilato y su preparación se describen por ejemplo en el documento WO 91/15528 A1, página 3, línea 21 a página 20, línea 33 así como en el documento DE 4437535 A1, página 2, línea 27 a página 6, línea 22.

45 Los polímeros descritos como aglutinante tienen preferentemente funcionalidad hidroxilo. Preferentemente, las lacas base acuosas (b.2.1) contienen además del producto de reacción (R) al menos un poliuretano, al menos un polímero mixto de poliuretano-poliacrilato, o al menos un polímero de poliuretano y un polímero mixto de poliuretano-poliacrilato.

50 La proporción de los otros polímeros como aglutinante, preferentemente seleccionados de al menos un poliuretano, al menos un polímero mixto de poliuretano-poliacrilato, o al menos un poliuretano y un polímero mixto de poliuretano-poliacrilato, se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,5 al 20,0 % en peso, preferentemente del 1,0 al 15,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,0 al 12,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la laca base acuosa pigmentada (b.2.1).

Además, la laca base (b.2.1) contiene preferentemente al menos un agente de reticulación típico en sí conocido. Preferentemente contiene ésta como agente de reticulación al menos una resina aminoplástica y/o un poliisocianato bloqueado, preferentemente una resina aminoplástica. Entre las resinas aminoplásticas se prefieren en particular resinas de melamina.

5 La proporción de los agentes de reticulación, en particular resinas aminoplásticas y/o poliisocianatos bloqueados, de manera especialmente preferente resinas aminoplásticas, entre éstas preferentemente resinas de melamina, se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,5 al 20,0 % en peso, preferentemente del 1,0 al 15,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 1,5 al 10,0 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la laca base acuosa pigmentada (b.2.1).

10 Preferentemente está contenido además un agente espesante. Como agente espesante son adecuados agentes espesantes inorgánicos del grupo de los silicatos estratificados. Especialmente adecuados son los silicatos de litio-aluminio-magnesio. Además de los espesantes inorgánicos pueden usarse sin embargo también uno o varios agentes espesantes orgánicos. Éstos se seleccionan preferentemente del grupo que está constituido por agentes espesantes de copolímero de ácido (met)acrílico-(met)acrilato, tal como por ejemplo el producto comercial Rheovis AS S130 (BASF) y agentes espesantes de poliuretano, tal como por ejemplo el producto comercial Rheovis PU 1250 (BASF). Los agentes espesantes usados son distintos de los polímeros descritos anteriormente, por ejemplo de los aglutinantes preferentes. Se prefieren agentes espesantes inorgánicos del grupo de los silicatos estratificados.

15 La proporción de los agentes espesantes se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,01 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,02 al 4 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,05 al 3,0 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la laca base acuosa pigmentada (b.2.1).

20 Además puede contener la laca base acuosa (b.2.1) aún al menos un aditivo. Ejemplos de aditivos de este tipo son sales que pueden descomponerse térmicamente de manera libre de residuos o esencialmente de manera libre de residuos, resinas como aglutinante que pueden curarse físicamente, térmicamente y/o con radiación actínica distintas de los polímeros ya mencionados como aglutinante, otros agentes de reticulación, disolventes orgánicos, diluyentes reactivos, pigmentos transparentes, cargas, colorantes solubles molecularmente dispersos, nanopartículas, agentes fotoprotectores, antioxidantes, agentes desaireadores, emulsionantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de la polimerización, iniciadores para polimerizaciones por radicales, agentes adherentes, agentes de nivelación, coadyuvantes de formación de película, *Sag-Control-Agents* (SCAs), agentes ignífugos, inhibidores de la corrosión, ceras, agentes secantes, biocidas y agentes de mateado.

30 Los aditivos adecuados del tipo mencionado anteriormente se conocen por ejemplo de

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

Éstos se usan en las cantidades habituales y conocidas. Por ejemplo puede encontrarse su proporción en el intervalo del 1,0 al 40,0 % en peso, con respecto al peso total de la laca base acuosa pigmentada (b.2.1).

35 El contenido en sólidos de las lacas base de acuerdo con la invención puede variar dependiendo de los requerimientos del caso particular. Principalmente depende el contenido en sólidos de la viscosidad necesaria para la aplicación, en particular aplicación por pulverización, de modo que pueda ajustarse éste por el experto debido a su conocimiento técnico general eventualmente con ayuda de pocos ensayos orientativos.

40 Preferentemente se encuentra el contenido en sólidos de las lacas base (b.2.1) en del 5 al 70 % en peso, de manera especialmente preferente en del 8 al 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente en del 12 al 55 % en peso.

Por contenido en sólidos (proporción no volátil) ha de entenderse aquella proporción en peso que permanece como residuo en las condiciones determinadas durante la evaporación. En la presente solicitud se determina el contenido en sólidos según la norma DIN EN ISO 3251. Para ello se evapora la laca base durante 60 minutos a 130 °C.

45 Este procedimiento de prueba se usa igualmente, siempre que no se indique lo contrario, para determinar o bien predeterminar por ejemplo la proporción de distintos componentes de la laca base, por ejemplo de una resina de poliuretano, de un polímero mixto de poliuretano-poliacrilato, de un producto de reacción (R) o de un agente de reticulación, en el peso total de la laca base. Se determina el contenido en sólidos de una dispersión de una resina de poliuretano, de un polímero mixto de poliuretano-poliacrilato, de un producto de reacción (R) o de un agente de reticulación, que debe añadirse a la laca base. Mediante consideración del contenido en sólidos de la dispersión y de la cantidad de dispersión usada en la laca base puede determinarse o bien establecerse entonces la proporción del componente en la composición total.

50

La laca base de acuerdo con la invención es acuosa. La expresión "acuosa" la conoce el experto en este contexto. Quiere decir básicamente una laca base que no se basa exclusivamente en disolventes orgánicos, es decir no contiene exclusivamente como disolventes aquéllos de base orgánica, sino que contiene por el contrario como disolvente una proporción significativa de agua. Preferentemente ha de entenderse por "acuoso" en el contexto de la presente invención de modo que el respectivo agente de revestimiento, en particular la laca base, presente una proporción de al menos el 40 % en peso, preferentemente al menos el 45 % en peso, de manera muy especialmente preferente al menos el 50 % en peso de agua, en cada caso con respecto a la cantidad total de los disolventes contenidos (es decir agua y disolventes orgánicos). Entre esto preferentemente asciende la proporción de agua a del 40 al 95 % en peso, en particular a del 45 al 90 % en peso, de manera muy especialmente preferente a del 50 al 85 % en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de los disolventes contenidos.

La misma definición de acuoso se aplica lógicamente para todos los otros sistemas descritos en el contexto de la presente invención, por ejemplo para el carácter acuoso de las lacas por electroinmersión (e.1).

La preparación de las lacas base (b.2.1) usadas de acuerdo con la invención puede realizarse usando los procedimientos de mezclado y unidades de mezclado conocidos y habituales para la preparación de lacas base.

Para las lacas base (b.2.2.x) usadas en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención se aplica que al menos una de estas lacas base presenta las características esenciales de la invención descritas para la laca base (b.2.1). Es decir en particular que al menos una de las lacas base (b.2.2.x) contenga al menos una dispersión acuosa que contiene al menos un polímero mixto (MP). También todas las características y formas de realización preferentes descritas en el contexto de la descripción de la laca base (b.2.1) se aplican preferentemente para al menos una de las lacas base (b.2.2.x).

En la variante (a) preferente 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) usadas son idénticas, se aplican por consiguiente de manera evidente para las dos lacas base (b.2.2.x) que éstas presentan las características esenciales de la invención descritas para la laca base (b.2.1). En esta variante contienen las lacas base (b.2.2.x) preferentemente pigmentos de efecto, tal como se han descrito anteriormente, en particular pigmentos de aluminio en forma de laminillas. Las proporciones preferentes son del 2 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 8 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la laca base. Sin embargo, ésta puede contener también aún otros pigmentos, es decir en particular pigmentos de color.

En la variante (b) preferente descrita anteriormente de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención se aplica preferentemente en primer lugar una primera laca base (b.2.2.a), que puede designarse también como laca base preparatoria de color. Ésta sirve por tanto como base para una capa de laca base que sigue entonces, que puede cumplir entonces de manera óptima su función de la proporción de color y/o de efecto.

En una primera forma de realización especial de la variante (b), una laca base preparatoria de color de este tipo está esencialmente libre de pigmentos de color y pigmentos de efecto. En particular, una laca base (b.2.2.a) de este tipo contiene menos del 2 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso de pigmentos de color y pigmentos de efecto, en cada caso con respecto al peso total de la laca base acuosa pigmentada. Preferentemente, ésta está libre de tales pigmentos. La laca base preparatoria de color contiene en esta forma de realización preferentemente pigmentos negros y/o blancos, en particular preferentemente los dos tipos de estos pigmentos. Preferentemente contiene ésta del 5 al 20 % en peso, preferentemente del 8 al 12 % en peso de pigmentos blancos y del 0,05 al 1 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,5 % en peso de pigmentos negros, en cada caso con respecto a peso total de la laca base. El color gris que resulta de esto, que puede ajustarse mediante la relación de pigmentos blancos y negros en distintos niveles de luminosidad, representa para la estructura de capa de laca base que sigue entonces una base que puede adaptarse de manera individual, de modo que el color y/o la proporción de efecto de la estructura de laca base que sigue puede resaltar de manera óptima. Los pigmentos se conocen por el experto y también se han descrito anteriormente. Como pigmento blanco se prefiere en este caso dióxido de titanio, como pigmento negro se prefiere hollín.

Para la laca base para la segunda o la segunda y tercera capa de laca base dentro de esta forma de realización de la variante (b) se aplica preferentemente lo dicho para la laca base (b.2.2.x) descrita en la variante (a). En particular contiene ésta preferentemente pigmentos de efecto. A este respecto puede aplicarse tanto para la laca base preparatoria del color (b.2.2.x) como también para la segunda laca base (b.2.2.x), que contiene preferentemente pigmentos de efecto, que deben cumplirse las características esenciales de la invención descritas para la laca base (b.2.1). Naturalmente, también las dos lacas base (b.2.2.x) pueden cumplir estas características.

En una segunda forma de realización especial de la presente invención, la laca base preparatoria del color (b.2.2.a) puede contener sin embargo también pigmentos de color. Esta variante se ofrece en particular cuando el lacado de múltiples capas resultante debe tener un tono de color altamente cromático, por ejemplo un rojo o amarillo de color muy intenso. A este respecto contiene entonces la laca base preparatoria del color (b.2.2.a) por ejemplo una proporción del 2 al 6 % en peso de pigmentos de color, en particular pigmentos rojos y/o pigmentos amarillos, preferentemente en combinación con del 3 al 15 % en peso, preferentemente del 4 al 10 % en peso de pigmentos

blancos. La al menos otra laca base aplicada entonces a continuación contiene entonces evidentemente también los correspondientes pigmentos de color, de modo que la primera laca base (b.2.2.a) sirve a su vez para la preparación del color. También en esta forma de realización puede ser cualquier laca base individual, varias de o todas las lacas base (b.2.2.x) una tal que cumpla las características esenciales de la invención descritas para la laca base (b.2.1).

- 5 También en la variante (c) preferente descrita anteriormente de la etapa (2.2) del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser cualquier laca base individual, varias de o todas las lacas base (b.2.2.x) una tal que cumpla las características esenciales de la invención descritas para la laca base (b.2.1).

10 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de lacados de múltiples capas prescindiendo de una etapa de curado separada. A pesar de ello, mediante la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención resultan lacados de múltiples capas, que presentan una excelente resistencia al impacto, en particular resistencia a la caída de piedras.

15 La resistencia al impacto o bien resistencia a la caída de piedras de lacados puede realizarse según procedimientos conocidos por el experto. Por ejemplo se ofrece el ensayo de caída de piedras según la norma DIN 55966-1. Una evaluación de las superficies de lacado tratadas de manera correspondiente en cuanto al grado del daño y con ello en cuanto a la calidad de la resistencia a la caída de piedras puede realizarse según la norma DIN EN ISO 20567-1.

El procedimiento descrito puede usarse básicamente también para la preparación de lacados de múltiples capas sobre sustratos no metálicos, por ejemplo sustratos de plástico. A este respecto se aplica entonces la laca base (b.2.1) o la primera laca base (b.2.2.a) sobre un sustrato de plástico eventualmente tratado previamente, de manera preferente directamente sobre un sustrato de plástico eventualmente tratado previamente.

20 A continuación se explica la presente invención por medio de los ejemplos.

### Ejemplos

#### Especificación de determinados componentes y procedimientos de medición usados

Ácido graso dimérico:

25 El ácido graso dimérico usado 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). Éste se prepara basándose en ácido linoléico, ácido linoleico y ácido oleico (Pripol™ 1012-LQ-(GD) (Fa. Croda).

Poliéster 1 (P1):

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

Determinación del peso molecular promediado en número:

35 El peso molecular promediado en número se determinó por medio de ósmosis con 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 que va a someterse a estudio en tolueno a 50 °C con benzofenona como sustancia de calibración para la determinación de las contantes de calibración experimentales del aparato de medición usado (según E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", Akademie-Verlag, Berlín, pág. 47 - 54, 1982, usándose en esto benzil como sustancia de calibración).

#### Preparación de un producto de reacción (R) que va a usarse de acuerdo con la invención

40 En un reactor de acero inoxidable de 4 l, equipado con agitador de ancla, termómetro, enfriador, termómetro para la medición de la temperatura de cabeza y separador de agua se calentaron 2000,0 g de PolyTHF1000 lineal, diólico (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 continuó calentando lentamente hasta el inicio de la condensación. A una temperatura de cabeza máxima de 85 °C se calentó posteriormente entonces de manera gradual hasta 220 °C. El avance de la reacción se siguió por medio de la determinación del índice de acidez. Tras conseguir un índice de acidez de  $\leq 3$  mg de KOH/g se separó por destilación a vacío el ciclohexano aún existente.

45 Se obtuvo una resina viscosa.  
Cantidad de condensado (agua): 34,9 g  
Índice de acidez: 2,7 mg de KOH / g

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

Peso molecular (ósmosis con presión de vapor):

Mn: 2200 g/mol

Viscosidad: 5549 mPas,

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

**Preparación de una laca base acuosa 1 no de acuerdo con la invención, que puede aplicarse directamente como capa que proporciona color sobre la KTL.**

**Tabla A: Laca base acuosa 1**

Componente	Partes en peso
<b>Fase acuosa</b>	
solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3 %	27
agua desionizada	15,9
butilglicol	3,5
poliacrilato modificado con poliuretano ; preparado de acuerdo con pág. 7, línea 55 a pág. 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	2,4
solución al 50 % en peso de agente reológico Rheovis® PU 1250 (BASF)	0,2
poliéster 1 (P1)	2,5
TMDD (BASF)	1,2
resina de melamina-formaldehído (Luwipal 052 de BASF SE)	4,7
dimetiletanolamina al 10 % en agua	0,5
polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al documento DE 19948004 - A1 (página 27 – ejemplo 2)	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 hollín	4,3
pasta azul	11,4
lodos de mica	2,8
<b>Fase orgánica</b>	
pigmento de aluminio, que puede obtenerse de la empresa Altana-Eckart	0,3
butilglicol	0,3
polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al documento DE 19948004 - A1 (página 27 – ejemplo 2)	0,3

10

Preparación de la pasta azul:

15 La pasta azul se preparó a partir de 69,8 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilada preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 de dispersión de aglutinante A, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blau L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua completamente desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéter habitual en el comercio (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de la pasta de hollín:

20 La pasta de hollín se preparó a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilada preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 de dispersión de aglutinante A, 10 partes en peso de hollín, 0,1 partes en peso de metilisobutilcetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua

completamente desionizada), 2 partes en peso de un poliéter habitual en el comercio (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de lodos de mica:

5 Los lodos de mica se obtuvieron mediante mezclado por medio de un elemento agitador de 1,5 partes en peso de polímero mixto de injerto a base de poliuretano; preparado de manera análoga al documento DE 19948004 - A1 (página 27 – ejemplo 2) y 1,3 partes en peso de la mica habitual en el comercio Mearlin Ext. Fine Violet 539V de la empresa Merck.

**Preparación de una laca base acuosa E1 de acuerdo con la invención, que puede aplicarse directamente como capa que proporciona color sobre la KTL.**

10 La laca base acuosa E1 se preparó de manera análoga a la tabla A, usándose sin embargo en lugar del poliéster P1 el producto de reacción (R). A este respecto se equilibraron los correspondientes disolventes y se intercambiaron con respecto a los sólidos de los correspondientes aglutinantes.

**Comparación entre las lacas base acuosas 1 y E1**

15 Para la determinación de la estabilidad frente a la caída de piedras se prepararon los lacados de múltiples capas según las siguientes instrucciones generales:

Una chapa de acero revestida con una KTL de dimensiones 10 x 20 cm sirvió como sustrato.

Sobre esta chapa se aplicó de manera neumática en primer lugar la respectiva laca base. Tras secar durante 1 min la laca base a temperatura ambiente se secó de manera intermedia la laca base durante 10 min a 70 °C en un horno de ventilación forzada. Sobre la capa de laca base acuosa secada se aplicó una laca transparente de dos componentes habitual. La capa de laca transparente resultante se secó durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente en un horno de ventilación forzada durante 30 minutos a 160 °C.

20 Los lacados de múltiples capas así obtenidos se sometieron a estudio con respecto a la adherencia en la caída de piedras. Para ello se realizó el ensayo de caída de piedras según la norma DIN 55966-1. La evaluación de los resultados del ensayo de caída de piedras se realizó según la norma DIN EN ISO 20567-1.

25 Los resultados se encuentran en la tabla 1.

**Tabla 1: Estabilidad frente a la caída de piedras de las lacas base acuosas 1 y E1**

WBL	Resultado de caída de piedras	Evaluación
1	2,5	no en orden
E1	1,5	en orden

30 Los resultados corroboran que el uso de los poliésteres de acuerdo con la invención eleva claramente la estabilidad frente a la caída de piedras en comparación con la laca base acuosa 1.

**Preparación de una laca base acuosa 2 no de acuerdo con la invención, que puede aplicarse directamente como capa que no proporciona color sobre la KTL.**

35 Los componentes mencionados en la tabla B en “fase acuosa” se agitaron conjuntamente en el orden indicado para obtener una mezcla acuosa. Después se agitó durante 10 minutos y con ayuda de agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó hasta obtener un valor de pH de 8 y una viscosidad de pulverización de 58 mPas con una carga de cizallamiento de 1000 s<sup>-1</sup>, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23 °C.

**Tabla B: Laca base acuosa 2**

Componente	Partes en peso
<b>Fase acuosa</b>	
solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3 %	14
agua desionizada	16
butilglicol	1,4



Componente	Partes en peso
<b>Fase acuosa</b>	
poliéster 1 (P1)	2,3
solución acuosa al 3 % en peso de Rheovis® AS S130; agente reológico, que puede obtenerse de BASF, en agua	6
TMDD (BASF)	1,6
resina de melamina-formaldehído (Cymel® 1133 de Cytec)	5,9
dimetiletanolamina al 10 % en agua	0,4
dispersión de poliuretano - preparada según el documento WO 92/15405 (página 14, línea 13 a página 15, línea 28)	20
2-etilhexanol	3,5
fosfato de triisobutilo	2,5
Nacure® 2500 de la empresa King Industries	0,6
pasta blanca	24
pasta de hollín	1,8

Preparación de la pasta de hollín:

- 5 La pasta de hollín se preparó a partir de 25 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilada preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 de dispersión de aglutinante A, 10 partes en peso de hollín, 0,1 partes en peso de metilisobutilcetona, 1,36 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua completamente desionizada), 2 partes en peso de un poliéter habitual en el comercio (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 61,45 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de la pasta blanca:

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

**Preparación de una laca base acuosa E2 de acuerdo con la invención, que puede aplicarse directamente como capa que no proporciona color sobre la KTL.**

- 15 La laca base acuosa E2 se preparó de manera análoga a la tabla B, usándose sin embargo en lugar del poliéster P1 el producto de reacción (R). A este respecto se equilibraron los correspondientes disolventes y se intercambiaron con respecto a los sólidos de los correspondientes aglutinantes.

**Preparación de una laca base acuosa 3 no de acuerdo con la invención, que puede aplicarse directamente como capa que proporciona color sobre las lacas base acuosas 2 y E2.**

- 20 **Tabla C: Laca base acuosa 3**

Componente	Partes en peso
<b>Fase acuosa</b>	
solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3 %	20,35
agua desionizada	17,27
butilglicol	2,439
poliacrilato modificado con poliuretano ; preparado de acuerdo con pág. 7, línea 55 a pág. 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	2,829
solución al 50 % en peso de agente reológico Rheovis® PU 1250 (BASF)	0,234
solución acuosa al 3 % en peso de Rheovis® AS S130; agente reológico, que puede obtenerse de BASF, en agua	4,976

(continuación)

Componente	Partes en peso
<b>Fase acuosa</b>	
TMDD (BASF)	1,317
resina de melamina-formaldehído (Cymel® 1133 de 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
fosfato de triisobutilo	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
<b>Fase orgánica</b>	
pigmento de aluminio 1, que puede obtenerse de la empresa Altana-Eckart	4,585
pigmento de aluminio 2, que puede obtenerse de la empresa Altana-Eckart	0,907
butilglicol	3,834
poliéster 1 (P1)	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 acrilada preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 de dispersión de aglutinante A, 12,5 partes en peso de Paliogen® Blau L 6482, 1,5 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10 % en agua completamente desionizada), 1,2 partes en peso de un poliéter habitual en el comercio (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE) y 15 partes en peso de agua desionizada.

#### Comparación entre las lacas base acuosas 2 y E2

10 Para la determinación de la estabilidad frente a la caída de piedras se prepararon los lacados de múltiples capas según las siguientes instrucciones generales:  
Una chapa de acero revestida con una KTL de dimensiones 10 x 20 cm sirvió como sustrato.

15 Sobre esta chapa se aplicó en primer lugar la respectiva laca base – laca base acuosa 2 o bien E2. Tras secar durante 4 min la laca base a temperatura ambiente se aplicó la laca base acuosa 3, a continuación se secó durante 4 min a temperatura ambiente y después se secó de manera intermedia durante 10 min a 70 °C en un horno de ventilación forzada. Sobre la capa de laca base acuosa secada se aplicó una laca transparente de dos componentes habitual. La capa de laca transparente resultante se secó durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente en un horno de ventilación forzada durante 30 minutos a 160 °C.

20 Los lacados de múltiples capas así obtenidos se sometieron a estudio con respecto a la adherencia en la caída de piedras. Para ello se realizó el ensayo de caída de piedras según la norma DIN 55966-1. La evaluación de los resultados del ensayo de caída de piedras se realizó según la norma DIN EN ISO 20567-1.

Los resultados se encuentran en la tabla 2.

**Tabla 2: Estabilidad frente a la caída de piedras de las lacas base acuosas 2 y E2**

WBL	Resultado de caída de piedras	Evaluación
3 sobre 2	2,0	no en orden
3 sobre E2	1,5	en orden

Los resultados corroboran que el uso de los poliésteres de acuerdo con la invención eleva claramente la estabilidad frente a la caída de piedras en comparación con la laca base acuosa 2.

5 **Preparación de una laca base acuosa 4 no de acuerdo con la invención, que puede aplicarse directamente como capa que proporciona color sobre las lacas base acuosas 2 o bien E2.**

10 Los componentes mencionados en la tabla D en "fase acuosa" se agitaron conjuntamente en el orden indicado para obtener una mezcla acuosa. Después se agitó durante 10 minutos y con ayuda de agua desionizada y dimetiletanolamina se ajustó hasta obtener un valor de pH de 8 y una viscosidad de pulverización de 58 mPas con una carga de cizallamiento de 1000 s<sup>-1</sup>, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la empresa Mettler-Toledo) a 23 °C.

**Tabla D: Laca base acuosa 4**

Componente	Partes en peso
<b>Fase acuosa</b>	
solución de silicato estratificado de Na-Mg al 3 %	18,1
agua desionizada	13,2
butilglicol	2,5
poliacrilato modificado con poliuretano ; preparado de acuerdo con pág. 7, línea 55 a pág. 8, línea 23 del documento DE 4437535 A1	2,9
poliéster 1 (P1)	4
solución al 50 % en peso de agente reológico Rheovis® PU 1250 (BASF)	0,24
solución acuosa al 3 % en peso de Rheovis® AS S130; agente reológico, que puede obtenerse de BASF, en agua	5,1
TMDD (BASF)	1,4
resina de melamina-formaldehído (Cymel® 1133 de Cytec)	3,6
dimetiletanolamina al 10 % en agua	0,6
dispersión de poliuretano - preparada según el documento WO 92/15405 (página 14, línea 13 a página 15, línea 28)	25,7
Tinuvin® 384-2 de la empresa BASF SE	0,61
Tinuvin 123 de la empresa BASF SE	0,39
Pluriol® P 900 de la empresa BASF SE	0,4
Byk-347® de la empresa Altana	0,6
iso-propanol	1,7
2-etilhexanol	2
fosfato de triisobutilo	1,2
Nacure® 2500 de la empresa King Industries	0,4
pasta blanca	0,7
pasta roja	14,66

Preparación de la pasta roja:

15 La pasta roja se preparó a partir de 40 partes en peso de una dispersión de poliuretano acrilada preparada de acuerdo con la solicitud de patente internacional WO 91/15528 de dispersión de aglutinante A, 34,5 partes en peso de rojo Cinilex DPP, 2 partes en peso de un poliéter habitual en el comercio (Pluriol® P900 de la empresa BASF SE), 3 partes en peso de 1-propoxi-2-propanol y 20,5 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de la pasta blanca:

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

**Preparación de una laca base acuosa E3 de acuerdo con la invención, que puede aplicarse directamente como capa que proporciona color sobre las lacas base acuosas 2 o bien E2.**

5 La laca base acuosa E3 se preparó de manera análoga a la tabla D, usándose sin embargo en lugar del poliéster P1 el producto de reacción (R). A este respecto se equilibraron los correspondientes disolventes y se intercambiaron con respecto a los sólidos de los correspondientes aglutinantes.

**Comparación entre las lacas base acuosas 4 y E3 sobre las lacas base acuosas 2 o bien E2**

Para la determinación de la estabilidad frente a la caída de piedras se prepararon los lacados de múltiples capas según las siguientes instrucciones generales:

Una chapa de acero revestida con una KTL de dimensiones 10 x 20 cm sirvió como sustrato.

10 Sobre esta chapa se aplicó en primer lugar la respectiva laca base – laca base acuosa 2 o bien E2. Tras secar durante 4 min la laca base a temperatura ambiente se aplicó la laca base acuosa 4 o bien E3, a continuación se secó durante 4 min a temperatura ambiente y después se secó de manera intermedia durante 10 min a 70 °C en un horno de ventilación forzada. Sobre la capa de laca base acuosa secada se aplicó una laca transparente de dos componentes habitual. La capa de laca transparente resultante se secó durante 20 minutos a temperatura ambiente.

15 A continuación se curaron la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente en un horno de ventilación forzada durante 30 minutos a 160 °C.

Los lacados de múltiples capas así obtenidos se sometieron a estudio con respecto a la adherencia en la caída de piedras. Para ello se realizó el ensayo de caída de piedras según la norma DIN 55966-1. La evaluación de los resultados del ensayo de caída de piedras se realizó según la norma DIN EN ISO 20567-1.

20 Los resultados se encuentran en la tabla 3.

**Tabla 3: Estabilidad frente a la caída de piedras de las lacas base acuosas 2 y E2**

WBL	Resultado de caída de piedras	evaluación
4 sobre 2	3,0	no en orden
4 sobre E2	2,0	no en orden
E3 sobre 2	2,0	no en orden
E3 sobre E2	1,5	en orden

25 Los resultados corroboran que el uso de los poliésteres de acuerdo con la invención eleva claramente la estabilidad frente a la caída de piedras. A este respecto se vuelve evidente que el uso combinado en capa que no proporciona color y capa que proporciona color presenta la mayor influencia.

Breve descripción de las figuras

Figura 1:

30 Estructura esquemática de un lacado de múltiples capas (M) de acuerdo con la invención dispuesto sobre un sustrato metálico (S) que comprende una capa de laca por electroinmersión curada (E.1) así como una capa de laca base (B.2.1) y una capa de laca transparente (K), que se curaron conjuntamente.

Figura 2:

35 Estructura esquemática de un lacado de múltiples capas (M) de acuerdo con la invención dispuesto sobre un sustrato metálico (S) que comprende una capa de laca por electroinmersión curada (E.1), dos capas de laca base (B.2.2.x), concretamente una primera capa de laca base (B.2.2.a) y una capa de laca base superior (B.2.2.z), dispuesta sobre esto, así como una capa de laca transparente (K), que se curaron conjuntamente.

Figura 3:

40 Estructura esquemática de un lacado de múltiples capas (M) de acuerdo con la invención dispuesto sobre un sustrato metálico (S) que comprende una capa de laca por electroinmersión curada (E.1), tres capas de laca base (B.2.2.x), concretamente una primera capa de laca base (B.2.2.a), una capa de laca base (B.2.2.b) dispuesta sobre esto y una capa de laca base superior (B.2.2.z), así como una capa de laca transparente (K), que se curaron conjuntamente.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un lacado de múltiples capas (M) sobre un sustrato metálico (S) que comprende

(1) preparar una capa de laca por electroinmersión curada (E.1) sobre el sustrato metálico (S) mediante aplicación electroforética de una laca por electroinmersión (e.1) sobre el sustrato (S) y posterior curado de la laca por electroinmersión (e.1),

(2) preparar (2.1) 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 por electroinmersión curada (E.1) mediante (2.1) aplicación de una laca base acuosa (b.2.1) directamente sobre la capa de laca por electroinmersión (E.1) o (2.2) aplicación directamente sucesiva de varias lacas base (b.2.2.x) sobre la capa de laca por electroinmersión (E.1),

(3) preparar 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) mediante 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) curar conjuntamente la (4.1) 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 por que**

la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x) comprende al menos un producto de reacción con funcionalidad hidroxil lineal (R) con 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 resto hidrocarburo alifático o aralifático (v.2) con 12 a 70 átomos de carbono dispuesto entre los grupos funcionales.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** los grupos funcionales (v.1) del al menos un compuesto (v) se seleccionan del grupo que está constituido por grupos hidroxilo y grupos carboxilo.

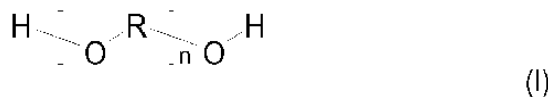
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** en la preparación del producto de reacción (R) se usan ácidos grasos diméricos y/o dioles diméricos como compuesto (v).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el producto de reacción (R) puede prepararse mediante reacción de ácidos grasos diméricos con compuestos con funcionalidad dihidroxil alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos con un peso molecular promediado en número de 120 a 6000 g/mol.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** como compuestos con funcionalidad dihidroxil alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos se usan polieterdioles, poliesterdioles y/o dioles diméricos.

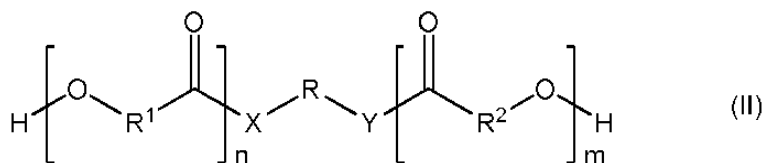
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el al menos un producto de reacción (R) se selecciona del grupo que está constituido por

- productos de reacción que pueden prepararse mediante reacción de ácidos grasos diméricos con al menos un compuesto con funcionalidad dihidroxil alifático de fórmula estructural general (I):



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

- productos de reacción que pueden prepararse mediante reacción de ácidos grasos diméricos con al menos un compuesto con funcionalidad dihidroxil de fórmula estructural general (II):



en la que

R representa un resto orgánico divalente que comprende de 2 a 10 átomos de carbono, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí representan restos alquileo de cadena lineal o ramificados con 2 a 10 átomos de carbono,  
 X e Y independientemente entre sí representan O, S o NR<sup>3</sup>, en el que R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y  
 m y n se seleccionan de manera correspondiente de modo que el compuesto de fórmula (II) tiene un peso molecular promediado en número de 450 a 2200 g/mol,  
 usándose los componentes (a) y (b) en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y teniendo el producto de reacción resultante un peso molecular promediado en número de 1200 a 5000 g/mol y un índice de acidez inferior a 10 mg de KOH/g,

- productos de reacción que pueden prepararse mediante reacción de ácidos grasos diméricos con dioles diméricos, usándose los ácidos grasos diméricos y dioles diméricos en una relación molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 y teniendo el producto de reacción resultante un peso molecular promediado en número de 1200 a 5000 g/mol y un índice de acidez inferior a 10 mg de KOH/g.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x), preferentemente todas las lacas base (b.2.2.x), contiene además al menos un polímero con funcionalidad hidroxil como aglutinante seleccionado del grupo que está constituido por poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y polímeros mixtos de estos polímeros.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x), preferentemente todas las lacas base (b.2.2.x), contiene además una resina de melamina como agente de reticulación.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x), preferentemente todas las lacas base (b.2.2.x), contiene al menos un pigmento de color y/o de efecto.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x), contiene un pigmento de efecto metálico, preferentemente un pigmento de aluminio en forma de laminillas.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la laca base (b.2.1) o al menos una de las lacas base (b.2.2.x), preferentemente todas las lacas base (b.2.2.x) son agentes de revestimiento de un solo componente.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el curado conjunto (4) se realiza a temperaturas de 100 a 250 °C durante un periodo de 5 a 60 min.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** (2.2) se preparan dos capas de laca base (B.2.2.a) y (B.2.2.z), en el que las lacas base acuosas (b.2.2.a) y (b.2.2.z) usadas para ello son idénticas y contienen pigmentos de efecto.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** la laca base (b.2.2.a) se aplica mediante aplicación por pulverización electrostática y la laca base (b.2.2.z) se aplica mediante aplicación neumática.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** (2.2) se preparan al menos dos capas de laca base, en el que la primera capa de laca base (B.2.2.a) directamente sobre la capa de laca por electroinmersión (E.1) contiene pigmentos blancos y pigmentos negros y las otras capas de laca base (B.2.2.x) contienen pigmentos de efecto.

16. Lacado de múltiples capas (M), que se preparó según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15.

Figura 1:

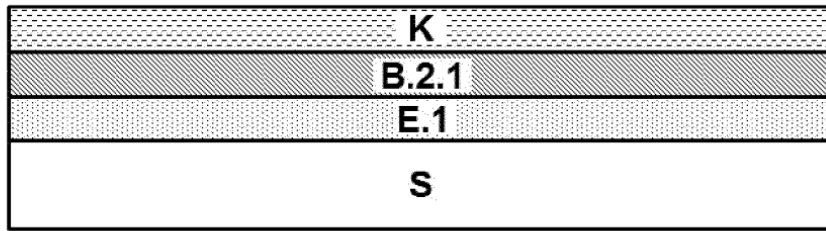


Figura 2:

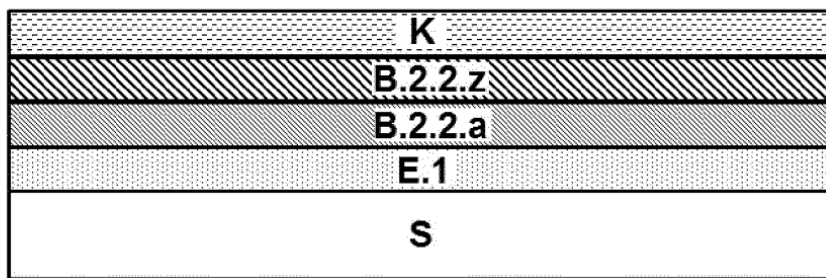


Figura 3:

